

I. *Ueber die Natur der Harnsäure;
von Liebig und Wöhler.*

Wenn schon durch ihr allgemeines Vorkommen als Excretionsproduct der ausgebildetsten wie der niedrigsten Thierklassen die Harnsäure die Aufmerksamkeit des Physiologen in hohem Grade in Anspruch nimmt, so ist sie, von der chemischen Seite betrachtet, namentlich durch die Art und Mannigfaltigkeit ihrer Zersetzungsproducte, von nicht minderer Merkwürdigkeit. Aber alle unsere Kenntnisse von solchen Stoffen bleiben von geringerem Werth, sind nur isolirte Thatsachen ohne wissenschaftliches Band, so lange wir über die Art, wie darin die Elemente vereinigt sind, nichts anzugeben wissen, so lange wir nicht ihre Zersetzungsverhältnisse exact aus der Zusammensetzung entwickeln, nicht die Beziehungen zwischen der physiologischen Bedeutung und der chemischen Natur genau nachweisen können. Wenn auch die Möglichkeit der Beantwortung solcher Fragen oft noch in weiter Ferne stehen mag, so dürfen wir doch jetzt niemals unterlassen, wenigstens Versuche zu deren Lösung vorzunehmen. In solchem Sinne haben wir über die Harnsäure in allen ihren Beziehungen eine Reihe von Untersuchungen unternommen, deren Resultate wir in einzelnen Abschnitten mitzuthemen gedenken.

Unter den früheren Versuchen über die Harnsäure, deren Geschichte wir als bekannt übergehen, waren, wie es uns schien, keine so geeignet, einen Wink über die Natur dieser Substanz zu geben, als die Versuche über das Verhalten derselben bei der trocknen Destillation ¹⁾.

1) Annal. Bd. XV S. 619.

Auf diesem Wege der Zersetzung, den wir noch genauer zu studiren beabsichtigen, entsteht eine bedeutende Menge sowohl von Cyanursäure, als von Harnstoff. Beide werden sublimirt erhalten, obgleich sie nicht flüchtig sind, woraus hervorgeht, dafs sie nicht directe Zersetzungsproducte, sondern aus solchen regenerirte Verbindungen sind. Der Harnstoff kann, durch Einwirkung der höheren Temperatur auf Cyanursäure, aus dieser und Ammoniak entstanden seyn; die Cyanursäure kann sich aber ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man konnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung, deren Harnstoffgehalt sich bei einer gewissen Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erstere in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regenerirten.

Diese Betrachtungen und die physiologische Verwandtschaft zwischen Harnstoff und Harnsäure führten uns zu dem Vorurtheile, wie wir es vorläufig nennen wollen, in der Harnsäure Harnstoff präexistirend anzunehmen, in demselben, freilich noch nicht klaren Sinne, wie man z. B. das Amygdalin als eine Bittermandelöl-Verbindung betrachten kann. Diese Vorstellung führte zu dem Versuche, eine oder mehrere der in der Zusammensetzung der Harnsäure supponirten Verbindungen durch Einwirkung oxydirender Substanzen zu zerstören, und dadurch die anderen unzersetzt aus der Verbindung frei zu machen, — ein Versuch, dessen Resultate wir in dem Folgenden beschreiben wollen, und der uns jedenfalls mit einer sehr merkwürdigen Zersetzungsweise der Harnsäure bekannt gemacht hat.

Wir wählten als oxydirende Substanz das braune Bleisuperoxyd, da wir von seiner Anwendung schon darum Vorzüge erwarten zu dürfen glaubten, weil das Blei durch einfache Mittel wieder aus der Untersuchung zu entfernen ist. Die Harnsäure, die wir in Quantität-

ten von Pfunden anwendeten, war vollkommen rein und aus Schlangensexcrementen bereitet.

Wir vermischten dieselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei, erhitzten bis fast zum Sieden, und fügten nun nach und nach fein geriebenes Bleisuperoxyd hinzu. Es findet sogleich eine wechselseitige Reaction statt, unter Aufschäumen wird Kohlensäuregas entwickelt, die Masse verdickt sich bedeutend, wenn nicht Wasser genug vorhanden ist, und die Farbe des Superoxyds verschwindet. Man mischt von diesem, unter fortwährendem Erhitzen und öfterer Erneuerung des Wassers, so lange hinzu, bis eine bleibende helle Chocoladefarbe der Masse zeigt, daß ein kleiner Ueberschuß vorhanden ist. Nun wird die Masse siedendheiß filtrirt und auf dem Filtrum noch einige Male mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Aus der filtrirten, farblosen Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte, glänzende, harte Krystalle in Menge ab. Sie sind *Allantoïssäure*, oder dieselbe Substanz, die man in der Allantoïßflüssigkeit der Kühe gefunden hat; wir werden sie von nun an *Allantoïn* nennen. Durch weitere Concentration der davon abgegossenen Flüssigkeit erhält man eine neue Quantität derselben.

Dampft man diese letzte Flüssigkeit, aus der sich das Allantoïn ausgeschieden hat, im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, so schießt sie beim Erkalten in langen, prismatischen Krystallen an, und diese sind *Harnstoff*. Gewöhnlich ist er etwas gelblich und enthält noch Ueberreste von Allantoïn einkrystallisirt, wovon er indessen durch Alkohol, oder selbst schon durch kaltes Wasser leicht zu trennen ist.

Die weißse Masse endlich, in welche das Bleisuperoxyd verwandelt worden ist, besteht aus *oxalsaurem Bleioxyd*. Es ist leicht, daraus vollkommen reine Oxalsäure abzuscheiden. Man wäscht die Masse vollständig

aus, vermischt sie mit Wasser und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch.

Die Producte dieser Zersetzung der Harnsäure sind also: *Allantoïn*, *Harnstoff*, *Oxalsäure* und *Kohlensäure*. Wir haben uns überzeugt, dafs sie die einzigen sind. Bei Anwendung von Mangansuperoxyd entstehen verwickeltere Verhältnisse, auf die wir später zurückkommen.

Ehe wir zur Beantwortung der Frage gehen, in wie weit diese Zersetzungsweise mit der bekannten Elementar-Zusammensetzung im Einklang stehe, und wie sie daraus zu entwickeln sey, müssen wir das Verhalten und die Zusammensetzung des Allantoïns näher betrachten.

Es wäre nicht wohl möglich gewesen, die Identität des aus der Harnsäure erzeugten Allantoïns mit dem in der Allantoïssäure vorkommenden zu ahnen, wenn uns nicht glücklicherweise noch eine kleine Quantität desselben Allantoïns zur Vergleichung zu Gebote gestanden hätte, welches als Material zu der früheren Elementaranalyse gedient hatte. Die Identität zu erkennen, wäre um so weniger möglich gewesen, da diese frühere Analyse, aus Gründen, von denen wir uns jetzt sehr wohl Rechenschaft geben können, ein unrichtiges Resultat gegeben hatte. Abgesehen von der Uebereinstimmung in den äufseren Charakteren, bekamen wir bei Wiederholung der Analyse dieses Allantoïns ganz dieselbe Zusammensetzung, die wir nun für den aus der Harnsäure gebildeten Körper erhalten hatten, und diese Berichtigung der früheren Analyse war uns um so erwünschter, da ohne dieselbe der Körper aus der Harnsäure ohne Zweifel lange Zeit als eine eigenthümliche Substanz in der Wissenschaft figurirt hätte.

Das Allantoïn bildet farblose, vollkommen klare, prismatische Krystalle, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie sind hart und ihre Flächen sehr glänzend. Wir bekamen sie von 3 Linien Länge und $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie Dicke. Es ist geschmacklos und ohne Reaction auf

Lackmus. Es bedarf, nach unseren Versuchen, 160 Th. Wassers von 20° zu seiner Auflösung. In siedendem Wasser ist es ungleich viel löslicher und schießt daraus beim Erkalten an. Indem wir auf sein chemisches Verhalten später ausführlich zurückzukommen gedenken, wollen wir hier nur noch seines Verhaltens zu Basen erwähnen. Wie schon C. G. Gmelin bemerkt hatte ¹⁾, geht es mit denselben keine solche Verbindungen ein, daß es den Namen einer Säure verdiente, was uns auch zu der Aenderung seines bisherigen Namens Veranlassung gegeben hat. Nur das Silberoxyd macht hiervon eine Ausnahme. Mit diesem bildet es eine weiße, pulverförmige Verbindung, die entsteht, wenn man eine heiße Auflösung von Allantoïn mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und alsdann tropfenweise so lange Ammoniak zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Von allen verdünnten Säuren wird diese Verbindung unter Zurücklassung von Allantoïn zersetzt.

Durch die kaustischen Alkalien wird das Allantoïn bei höherer Temperatur in Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Am einfachsten ist diese Zersetzung mit Barytwasser zu beobachten. Löst man Allantoïn in siedendem Barytwasser auf, so wird Ammoniak entwickelt und ein weißes Pulver gefällt, welches oxalsaure Baryterde ist. Bei fortgesetztem Erhitzen wird auf diese Weise alles Allantoïn zersetzt. Ganz so verhält es sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, nur daß hier, statt der Oxalsäure, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas gebildet und entwickelt werden, und das entstandene Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt.

Die Analyse des Allantoïns gab folgende Resultate:

I. 0,768 Grm. Allantoïn lieferten 0,265 Wasser

= 3,83 Proc. Wasserstoff

0,768 Grm. Allantoïn lieferten 0,850 Kohlensäure

= 30,60 Proc. Kohlenstoff

1) Gilbert's Annalen, Bd. LXIV S. 350.

II. 0,4905 Grm. Allantoin lieferten 0,194 Wasser

= 4,39 Proc. Wasserstoff

0,4905 Grm. Allantoin lieferten 0,542 Kohlensäure

= 30,55 Proc. Kohlenstoff

III. 0,461 All. aus All.-Flüssigkeit lief. 0,163 Wasser

= 3,92 Proc. Wasserstoff

0,461 All. aus All.-Flüssigk. lief. 0,506 Kohlensäure

= 30,35 Proc. Kohlenstoff.

Aus 22 Proben mit dem bei der Verbrennung erhaltenen Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas ging ferner hervor, daß dabei diese Gase in dem relativen Volumverhältniß = 1 : 2 erhalten werden ¹⁾. Hiernach ergibt sich für das Allantoin folgende Zusammensetzung:

	Beobachtet.			Berechnet.	At.
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	30,60	30,55	30,35	30,66	4
Stickstoff	35,45	35,40	35,16	35,50	4
Wasserstoff	3,83	4,39	3,92	3,75	6
Sauerstoff	30,12	29,66	30,57	30,08	3.

1) Die bei diesen Versuchen gefundenen relativen Volumen-Quantitäten von Stickgas und Kohlensäuregas sind folgende:

N + \ddot{C} enthielten N		N + \ddot{C} enthielten N		N + \ddot{C} enthielten N	
29,2	9,6	27,6	9,6	122,4	40,4
86,0	24,0	19,5	6,2	92,5	31,0
23,5	7,4	126,5	44,0	26,5	9,2
128,0	47,0	23,3	8,2	27,2	8,6
19,2	7,0	26,6	8,5	16,9	6,2
27,0	8,8	28,1	10,2	23,1	7,4
125,0	41,0	120,5	38,0	100,0	35,0
437,9	144,8	25,4	9,0	408,6	137,8.
		397,5	133,7.		

Es sind also hier die relativen Volumen von Stickgas und Kohlensäuregas = 144,8 N : 293,1 \ddot{C} , = 133,7 N : 263,8 \ddot{C} , = 137,8 N : 270,8 \ddot{C} , also überall = 1 : 2.

Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $C^4 N^4 H^6 O^3$ ausgedrückt werden. Man könnte es betrachten als eine Verbindung von 4 Atomen Cyan mit 3 At. Wasser. Um oxalsaures Ammoniak zu werden, fehlen ihm die Elemente von 3 Atomen Wasser. Bei der eben erwähnten Zersetzung durch Alkalien oder Schwefelsäure werden diese 3 Wasseratome assimilirt. Auch könnte man es betrachten als ein oxalsaures Ammoniak, welches an der Stelle des Wasseratoms ein Aequivalent Cyan enthält, $= NH^3 C + N C$.

Um das Atomgewicht des Allantoïn näher zu bestimmen, wurde noch die Silberoxyd-Verbindung desselben verbrannt.

0,409 Allantoïn-Silberoxyd hinterließen 0,166 Silber. Darnach ist das Atomgewicht $= 1889$, . . .

0,427 dito hinterließen 0,173 Silber; darnach Atomgewicht 1882, . . . Nach der Formel $C^4 N^4 H^6 O^3$ wiegt 1 At. Allantoïn 997,189, also 2 Atome: 1994,378.

Das Allantoïn in der Silberverbindung enthält demnach:

2 Atome Allantoïn	= 1994,378
Minus 1 Atom Wasser	= 112,4

Atomgew. des Allantoïns im Silbersalz 1882, . . .

und seine Formel im Silbersalz ist also $C^8 N^8 H^{10} O^5$.

Nachdem die Zusammensetzung des Allantoïns festgestellt war, bot die Erklärung seiner Bildung aus der Harnsäure, so wie deren ganze Zersetzungsweise durch Bleisuperoxyd, keine Schwierigkeit mehr dar. Nimmt man an, dafs unter diesen Zersetzungsproducten der Harnstoff dasjenige sey, welches schon gebildet in der Harnsäure enthalten ist, und zieht von der Zusammensetzung:

von 1 Atom Harnsäure $= C^{10} N^8 H^8 O^6$ ab ¹⁾

1 Atom Harnstoff $= C^2 N^4 H^8 O^2$

so bleiben $C^8 N^4 O^4$.

Diefs aber sind die Elemente von 4 Atomen Cyan und 4 Atomen Kohlenoxyd.

Hiernach also könnte man sich die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einem aus Cyan und Kohlenoxyd zusammengesetzten Körper denken, der bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds zerstört, und in Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt wird. Von dem Bleisuperoxyd werden an die 4 At. Kohlenoxyd 2 At. Sauerstoff abgetreten, wodurch 2 At. Oxalsäure ($= 4 C + 6 O$) entstehen, welche mit den 2 At. Bleioxyd aus dem Superoxyd in Verbindung treten. Die 4 Atome Cyan aber assimiliren sich hierbei 3 At. Wasser ($= C^4 N^4 + H^6 O^3$) und bilden damit 1 At. Allantoïn $= C^4 N^4 H^6 O^3$. Die wirkliche Existenz eines solchen Cyan-Kohlenoxyds gewinnt durch die Vergleichung mit dem Chlorkohlenoxyd (Phosgen) an Wahrscheinlichkeit. Es würde in der That eine diesem analoge Zusammensetzung haben, nur dafs darin das Chlor durch $\frac{1}{2}$ Aequivalent Cyan vertreten wäre. Einige Versuche, die wir zur Bildung und Isolirung dieses hypothetischen Cyankohlenoxyds anstellten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Was die bei dieser Zersetzung, hauptsächlich bei der ersten Einwirkung, stattfindende Entwicklung von Kohlensäure betrifft, so ist sie offenbar nur ein secundäres Product, und entsteht aus der Einwirkung des Bleisuperoxyds auf das oxalsäure Bleioxyd, und Zersetzung des sich bildenden kohlensauren Bleioxyds durch die noch überschüssig vorhandene Harnsäure.

In der Fortsetzung dieser Arbeit, welche die Entwicklung des Verhaltens der Harnsäure zur Salpetersäure und zum Chlor zum Gegenstand haben wird, werden

- 1) Wir nehmen als entschieden an, dafs diese Formel das wahre Atomgewicht der Harnsäure ausdrückt, und dafs die bis jetzt als Biurate betrachteten harnsauren Salze die neutralen sind.

wir die klare Uebereinstimmung nachweisen, in welcher diese letzteren Zersetzungsweisen mit der oben beschriebenen stehen.

Wenn auch für jetzt noch kein deutlicher Zusammenhang zwischen Allantoin-Bildung aus Harnsäure und dem Vorkommen des Allantoins in der mit den Harnorganen des Fötus in Verbindung stehenden Allantois eingesehen werden kann, so ist ein solcher doch zu ahnen, so wie wir auch vermuthen dürfen, daß die bei krankhaftem Zustande der Harnwerkzeuge bisweilen stattfindende Oxalsäure-Bildung (in den Concretionen aus oxalsaurer Kalkerde) in Zukunft vielleicht aus einer ähnlichen Zersetzungsweise der Harnsäure zu erklären seyn werde.

(Fortsetzung folgt.)

II. *Das Jervin, eine neue Pflanzenbase; von Eduard Simon in Berlin.*

Es ist mir geglückt, in den Wurzeln von *Veratrum album* (*Radices Hellebori albi*) neben Veratrin eine neue Pflanzenbase von zum Theil sehr auffallenden Eigenschaften zu entdecken.

Das alkalische Extract der Wurzel wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, oft ausgekocht, und die saure geklärte Flüssigkeit mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron präcipitirt. Es ist nothwendig, daß das kohlensaure Natron frei von jeder Einmischung von schwefelsaurem Natron sey. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, die Auflösung durch Kohle entfärbt, und durch Destillation der Alkohol beinahe, aber nicht gänzlich aus derselben abgeschieden. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese wird ausgepreßt; durch Auspressen kann der größte Theil des

nicht krystallisirbaren Veratrins entfernt werden. Wird der ausgepresste Kuchen nochmals mit Spiritus angefeuchtet und ausgepresst, so erhält man die neue Base ziemlich rein.

Die ausgepresste Flüssigkeit enthält beide Basen, die neue nämlich und Veratrin. Um beide von einander zu trennen, verdampft man die Flüssigkeit zur Trockniss, und kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Die neue Base bildet ein sehr schwerlösliches Salz mit Schwefelsäure, das beim Erkalten niederschlägt, während schwefelsaures Veratrin aufgelöst bleibt. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird mit dem Rückstande noch einmal wiederholt. Durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt man die schwefelsaure schwerlösliche Verbindung der neuen Base.

Der passendste Name für die neue Base wäre vielleicht Veratrin, wenn man das bisher so genannte Veratrin Sabadillin nennen möchte, weil es im Sabadillsaamen vorkommt, der nichts von der neuen Base enthält. Der Name Veratrin ist aber zu allgemein für die Base von Sabadillsaamen angenommen, dafs es Unrecht wäre diesen Namen zu ändern. Helleborin darf man die neue Base wohl nicht nennen, weil dadurch die Verwirrung, die jetzt schon zwischen Helleborus und Veratrum herrscht, noch vermehrt werden könnte, und es auch möglich ist, dafs man in einigen Species von Helleborus eine eigene Base auffinden könnte. Ich habe den neuen Stoff *Jervin* genannt, weil Caspar Bauhin in seiner *Pinax Theatri botanici*, p. 186, anführt, dafs die Spanier das Gift aus dem *Helleborus albus de Balastera* oder *de Jerva* nannten.

Das Jervin hat einige recht ausgezeichnete Eigenschaften. Die ausgezeichnetste ist, dafs es mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure Verbindungen bildet, welche im Wasser sehr schwerlöslich

sind. Die Verbindung mit Schwefelsäure ist von diesen die schwerlöslichste. Durch überschüssige Säuren werden die schwerlöslichen Salze nicht bedeutend löslicher. Kocht man indessen die schwefelsaure Verbindung mit vielem Wasser, so wird sie gelöst; beim Erkalten scheidet sie sich indessen wieder aus. Essigsäure und Phosphorsäure bilden mit dieser Base im Wasser leichtlösliche Verbindungen; aus der Auflösung derselben wird die Base durch Zusatz der genannten drei mineralischen Säuren gefällt. Durch Alkohol werden die schwerlöslichen Salze der Base gelöst; doch ist auch die Löslichkeit in Alkohol nicht so groß, wie bei den Salzen der übrigen organischen Basen. Dafs die schwerlöslichen Verbindungen der Base, namentlich die mit Schwefelsäure, durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zerlegt werden, ist schon oben angeführt worden.

III. Ueber die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aether; von J. Liebig und Pelouze.

Es ist zur Genüge bekannt, dafs eine Mischung von Wasser mit Alkohol in dem Verhältnifs, wie in den Weinen, so gut wie keinen Geruch besitzt; man bemerkt im höchsten Fall einen sehr schwach geistigen Geruch, während man mit der allergrößten Leichtigkeit unterscheiden kann, ob in einer leeren Flasche, in welcher kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit enthalten ist, Wein enthalten war oder nicht.

Dieser charakteristische Geruch, der allen Weinen im höheren oder geringeren Grade eigen ist, gehört einer eigenthümlichen Substanz an, welche die Form und alle Eigenschaften eines ätherischen Oels besitzt. Was man im gewöhnlichen Leben die *Blume*, das *Aroma*,

Bouquet der Weine nennt, wird bekanntlich durch den Geruch nicht erkannt; dieser aromatische Stoff darf mit der Substanz, welche den Gegenstand der folgenden Notiz ausmacht, nicht verwechselt werden, denn er ist, nach dem was man darüber weiß, nicht flüchtig, in allen Weinen verschieden und in den meisten Weinen fehlend.

Wenn große Quantitäten Wein destillirt werden, so erhält man zu Ende der Destillation geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit; man erhält die nämliche Substanz bei der Destillation der Weinhefe, und zwar aus der sogenannten Unterhefe, die sich aus dem Wein, nach vorangegangener Gährung, auf dem unteren Theil der Lagerfässer absetzt.

Man zieht aus dieser Weinhefe, das heißt aus dem Weine, der mit Ferment gemengt ist, durch Destillation derselben zur Bereitung des sogenannten Hefenbranntweins, noch einen gewissen Vortheil; Weingeist und die oben erwähnte öltartige Flüssigkeit sind die Producte dieser Destillation. Die Weinhefe wird, ihrer breiartigen Beschaffenheit halber, mit ihrem halben Volumen Wasser gemengt auf freiem Feuer destillirt; eine Operation, welche, um das Anbrennen zu verhüten, viele Vorsicht erfordert. Das Destillat, d. h. der erhaltene Branntwein, zeigt 15° Cartier; er wird zum zweiten Male destillirt, um ihn von 22° Stärke zu erhalten, und zu Ende dieser zweiten Destillation, wenn der Branntwein 15° zeigt, fängt das Oel an sich zu zeigen. Auf 10,000 Kilogramm des Destillats erhält man ein Kilogramm Oel, so daß man annehmen kann, daß es $\frac{1}{40000}$ des Weins ausmacht. Hr. Delechamps hatte die Güte, uns die eben angeführten Notizen über die Darstellung des ätherischen Oels der Weine zu geben, und eine hinreichende Quantität dieses seltenen Products zu einer vollständigen Untersuchung zu unserer Disposition zu stellen.

Der Geschmack des rohen Oels ist scharf, es ist meistens farblos, zuweilen grün gefärbt. Diese Farbe rührt

von Kupferoxyd her, sie verschwindet durch Säuren sogleich, und die Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz etc. lassen nicht den mindesten Zweifel über die Anwesenheit des Kupfers in dem grünen Oele; bei der Rectification des grünen Oels erhält man es farblos, obwohl noch nicht völlig rein.

Wir sind genöthigt, um den Weg, welcher zur Reinhaltung dieses Oeles eingeschlagen werden muß, verständlich zu machen, der Darlegung unserer analytischen Versuche vorzugreifen.

Das ätherische Oel der Weine enthält eine beträchtliche Quantität Sauerstoff; seine Constitution ist aber von der der bekannten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sehr verschieden.

Dieses Weinöl ist eine Verbindung von einer besonderen neuen Säure, ähnlich den fetten Säuren, mit Aether, vollkommen gleich den bekannten zusammengesetzten Aetherarten; es ist das erste Beispiel eines Aethers, welcher, im Wasser unlöslich, ohne Mitwirkung des Chemikers, in dem Acte der Weingährung gebildet wird. Seine Eigenschaften, den ätherischen Oelen so ähnlich, müssen, wie wir glauben, über diese Klasse organischer Verbindungen, von dem besonderen Gesichtspunkte aus studirt, auf welchen sie uns stellen, einiges Licht verbreiten. Wir haben die Säure *Oenanthsäure* genannt, und ihre Verbindung mit Aether muß deshalb mit dem entsprechenden Namen *Oenanthäther* oder *Oenanthsäure-Aether* belegt werden.

Oenanthsäure-Aether.

Der rohe Aether ist gemengt mit wechselnden Verhältnissen von freier Säure; er ist flüchtiger als die Säure, und man kann ihn einigermassen rein durch Rectification erhalten, wenn man sich begnügt, das erste Viertel des Destillats allein aufzufangen. Völlig rein erhält man ihn nur durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit ei-

ner Auflösung von kohlensaurem Natron; die freie Säure löst sich in dem kohlensauren Natron auf, während der Aether davon nicht verändert wird. Diese Mischung ist milchähnlich trübe, und klärt sich auch bei langem Stehen nicht; wenn sie aber zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich der Aether leicht auf der Oberfläche schwimmend ab, und kann von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen werden. Durch bloße Digestion mit groben Stücken von Chlorcalcium, welches in dem Aether unlöslich ist, kann man ihn von etwas anhängendem Wasser und Alkohol vollkommen befreien.

Der auf diese Weise gereinigte Aether ist dünnflüssig, von der Beschaffenheit wie Pfeffermünzöl, farblos, von starkem, in großer Nähe betäubendem Weingeruch und scharfem unangenehmen Geschmack. Er ist in Aether, in Weingeist, selbst in sehr verdünntem, sehr löslich, wird vom Wasser nicht bemerklich aufgenommen; sein specifisches Gewicht ist 0,862. — Seine Flüchtigkeit ist sehr gering; wenn man ihn mit Wasser destillirt, so gehen mit etwa 1 Pfund Wasserdampf 6 Grm. Aether über. Er siedet zwischen 225° bis 230° C. bei 332 Linien Barometerstand.

Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I.	0,360 Grm.	..	0,932 Kohlensäure	und	0,384 Wasser
II.	0,3137	-	..	0,8235	- - 0,335 -
III.	0,258	-	..	0,672	- - 0,280 -

Dies giebt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,815	72,50	72,02
Wasserstoff	11,844	11,86	12,05
Sauerstoff	16,341	15,64	15,93

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		In 100 Th.
18 At. Kohlenstoff	= 1375,86	= 72,39
36 - Wasserstoff	= 224,63	= 11,82
3 - Sauerstoff	= 300,00	= 15,79
1 At. Oenanth. Aether	1900,49	100,00

Zur Controle dieser Analyse haben wir das specifische Gewicht des Oenanthsäure-Aethers bestimmt:

Gewicht der mit Luft erfüllten Kugel bei 12° 10,221 Grm.

Gewicht der mit Dampf erfüllten Kugel 10,578 -

Temperatur des Dampfes 292° C.

Barometerstand 330 Linien.

Aus diesen Daten berechnet sich das Gewicht von 1000 C. C. Dampf bei 0° und 336 Lin. Bar. zu 13,654 Grm., und das specifische Gewicht des Dampfes zu 10,508:

18 Vol. Kohlenstoff wiegen	15,17022
36 - Wasserstoff -	2,47680
3 - Sauerstoff -	3,30678

Berechnetes spec. Gewicht $\frac{20,95380}{2} = 10,4769$.

Die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch läßt über die Richtigkeit der Analyse keinen Zweifel zu.

Dieser Aether wird durch fixe Alkalien sogleich zerlegt, durch kohlen saure erleidet er keine bemerkbare Veränderung; eben so wenig wird er zersetzt, wenn man ihn mit flüssigem Ammoniak digerirt, oder in dem wasserfreien Gase dieses Alkalis erhitzt.

Beim Kochen mit einer Auflösung von ätzendem Kali verschwindet er nach einigen Augenblicken. Man erhält, wenn dieser Versuch in einem Destillirapparate angestellt wird, eine reichliche Quantität Alkohol, und die wäßrige Flüssigkeit enthält eine in Wasser sehr lösliche Verbindung der Oenanthsäure mit dem Alkali. Setzt man der letzteren verdünnte Schwefelsäure zu, so wird

die Oenanthsäure sogleich und vollständig abgeschieden, und begiebt sich in Gestalt eines geruchlosen Oels auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Oenanthsäure.

Die aus ihrer Verbindung mit Alkalien mit Schwefelsäure abgeschiedene Oenanthsäure wird mit heissem Wasser aufs sorgfältigste gewaschen und von anhängendem Wasser entweder durch Berührung mit groben Stücken Chlorcalcium in der Kälte, oder durch Aussetzen im luftleeren Raume über Schwefelsäure, von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit.

In diesem Zustande hat man Oenanthsäure-*Hydrat*. Bei $13^{\circ},2$ ist sie blendend weifs, butterartig weich; über dieser Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Oel. Sie ist geruchlos und geschmacklos, röthet Lackmus, löst sich in kohlen sauren und ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit auf, und bildet, wie alle fette Säuren, zwei Reihen von Salzen, saure ohne bemerkbare Reaction, und neutrale von alkalischer Reaction. Sie löst sich in Aether und Alkohol mit Leichtigkeit auf.

Wenn man eine Auflösung der Säure mit Kali versetzt, so dafs weder eine saure noch alkalische Reaction bemerkbar ist, so gesteht die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, die, getrocknet, ein seidenartiges Ansehen besitzen; diefs ist das saure önanthsaure Kali.

Löst man Oenanthsäure kochend in kohlen saurem Natron auf, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, und digerirt den trocknen Rückstand mit Alkohol, so löst sich neutrales önanthsaures Natron, unter Rücklassung des überschüssigen kohlen sauren Natrons, auf, und die Flüssigkeit gesteht nach dem Erkalten zu einer gallertartigen, halb durchscheinenden Masse.

Bringt man etwas Oenanthsäure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zusammen, so bil-

bilden sich sogleich weisse dicke Flocken eines unauf-
löslichen Salzes; dieselbe Zersetzung erfährt das essig-
saure Kupferoxyd. Diese Salze sind saure Salze, in Was-
ser leicht schmelzbar und unlöslich, leichtlöslich in Wein-
geist, und aus einer gesättigten heissen Auflösung krystal-
lisirend.

Auf diesem Wege ist es aber schwer, diese Salze
wegen anhängender Säure völlig rein zu erhalten; wäscht
man sie mit Alkohol, so geht schon eine Zersetzung in
ein übersaures und in ein basisches Salz vor sich.

Wir haben uns Mühe gegeben, aus der Analyse
einiger anderen Salze das Atomgewicht der Säure zu
bestimmen; allein wir würden von diesen Versuchen
kaum ein befriedigendes Resultat zu ziehen wagen, wenn
uns der mindeste Zweifel über das wahre Atomgewicht
derselben zu beseitigen bliebe. Diefs ist aber nicht der
Fall, aus der Analyse des Aethers, aus dem specifischen
Gewichte seines Dampfes, aus der Analyse der Säure,
die wir als Hydrat und im wasserfreien Zustande erhal-
ten haben, läfst sich mit Gewifsheit ihre Sättigungscapa-
cität und ihr Atomverhältnifs festsetzen.

Wir hatten nicht Zeit genug, um die Untersuchung
der Salze dieser Säure, welche, wie alle ähnliche Ver-
bindungen fetter Säuren, Schwierigkeiten darbietet, einem
anhaltenden Studium zu unterwerfen, diefs mufs einer
späteren Arbeit vorbehalten werden; wir begnügen uns,
die Resultate in der Reihenfolge anzugeben, wie wir sie
erhalten haben.

Neutrales önanthsaures Natron wurde mit essigsau-
rem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, essigsau-
rem Bleioxyd gefällt, die Niederschläge sorgfältig ausgewa-
schen, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrock-
net, und die Basis auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,2860 Kupfersalz lieferten 0,0785 Oxyd

0,405 - - 0,101 -

Die erste Analyse giebt als Atomgewicht die Zahl

1438, . . . , die andere 1420, Wir betrachten beide als diejenigen Zahlen, welche dem wahren Atomgewicht am nächsten kommen.

0,368 Bleisalz lieferten 0,143 Metall

0,380 - - 0,150 -

Aus der ersten Analyse ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2098, . . . , aus der andern 2044,

0,251 Silbersalz lieferten 0,089 Metall

0,296 - - 0,106 -

Aus der ersten Analyse erhält man die Zahl 2342, . . . , aus der andern 2301,

Wenn man erwägt, daß diese önanthsauren Salze aus dem nämlichen Natronsalz mit neutralen Auflösungen der andern Metallsalze dargestellt wurden, so kann man nicht den geringsten Zweifel hegen, daß beide, das Silber- und Bleisalz, in welchen das Verhältniß des Oxyds zur Säure sowohl unter sich, als auch mit dem Kupfersalz differirte, Gemenge von neutralen mit sauren Salzen sind. Wenn das wahre Atomgewicht der Säure durch die Zahl 1438 ausgedrückt wird, so müssen die analysirten Blei- und Silbersalze auf 2 At. Base 3 At. Säure enthalten.

Um die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze augenscheinlich zu machen, wollen wir noch das Verhalten des Kupfersalzes hier anführen, so wie man es erhält, wenn man eine heiße Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist mit einer Auflösung von Oenanthsäure in derselben Flüssigkeit vermischt.

Der erhaltene Niederschlag backt in kochendem Wasser zusammen; nach dem Erkalten hat man eine harte, zerreibliche Masse. Wird sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, so wird sie in zwei Verbindungen getrennt, von denen die eine kaum löslich in Weingeist ist und als Rückstand bleibt, während die andere

aus der heißen Auflösung nach dem Erkalten sich absetzt. Die letztere Verbindung lieferte von:

I. 0,330 Grm. Salz 0,062 Oxyd

die andere gab von:

II. 0,810 Grm. Salz 0,230 Oxyd.

Aus der ersten Analyse ergibt sich als Mischungsgewicht die Zahl 2140, , übereinstimmend mit den obigen Blei- und Silbersalzen; aus dem andern Salze II. erhält man die Zahl 1250, , welche mit keiner der vorhergehenden stimmt.

Analyse des Oenanthsäure-Hydrats. Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I. 0,420 Grm. Säure 1,057 Kohlensäure u. 0,439 Wasser

II. 0,4275 - - 1,080 dito, das Wass. ging verloren

III. 0,3535 - - 0,875 Kohlensäure u. 0,368 Wasser.

Diese Analysen geben für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,28	69,74	68,590
Wasserstoff	11,54		11,56
Sauerstoff	19,18		19,85.

Diese Zahlen entsprechen folgender theoretischen Zusammensetzung:

	In 100 Th.
14 At. Kohlenstoff	= 1070,12 = 69,22
28 - Wasserstoff	174,71 11,39
3 - Sauerstoff	300,00 11,39

1 At. Oenanth-Hydrat 1544,83 100,00.

Wasserfreie Oenanthsäure. Das Hydrat der Oenanthsäure zerlegt sich, der Destillation unterworfen, in Wasser und in wasserfreie Säure; im Anfange geht ein Gemenge von Hydrat und Wasser über, zuletzt erhält man wasserfreie Säure. Sie fängt bei 260° zu kochen an; am Ende steigt der Siedepunkt auf 293° bis 295°, bei welcher Temperatur die Säure sich etwas färbt.

Die wasserfreie Säure besitzt, wie bemerkt, einen höheren Siedepunkt; eben so liegt der Punkt, bei welchem sie schmilzt, bei weitem höher als der Schmelzpunkt des Hydrats. Die geschmolzene wasserfreie Säure erstarrt bei 31° C.

Wir haben die wasserfreie Säure ebenfalls der Analyse unterworfen, und erhalten von:

I. 0,2595 Grm. Säure 0,6975 Kohlensäure u. 0,286 Wass.

II. 0,348 - - 0,948 - - 0,381 -

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,32	75,01
Wasserstoff	12,20	12,18
Sauerstoff	13,58	13,81

entsprechend der Formel:

In 100 Th.

14 At. Kohlenstoff = 1070,12 = 74,71

26 - Wasserstoff 162,23 11,33

2 - Sauerstoff 200,00 13,96

1 At. wasserfreie Säure 1432,35 100,00.

Man sieht leicht, dafs man die Zusammensetzung der wasserfreien Säure erhält, wenn man von der wasserhaltigen 1 At. Wasser, oder von der Formel, welche die Zusammensetzung des Oenanthsäure-Aethers ausdrückt, 1 At. Aether $C_{18}H_{36}O_3 - C_4H_{10}O$ abzieht. Durch diese genaue Uebereinstimmung scheint uns die Constitution der Säure festgestellt zu seyn. Nach der bekannten Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und dem specifischen Gewichte des Aetherdampfes, enthält 1 Vol. Aether:

$\frac{1}{2}$ Vol. Oenanthsäure

$\frac{1}{2}$ - Aether.

In Beziehung auf das Vorkommen der Säure im Wein müssen weitere Versuche entscheiden, ob sie in den Kernen der Weintrauben, oder in dem Saft von

letzteren in der Form eines Salzes mit alkalischer Basis enthalten ist. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß sich der Oenanthsäure-Aether erst bei dem Lagern der Weine, und nicht gleich vom Anfange an, während der Gährung, bildet. Der ungleich stärkere Geruch der alten Weine, so wie ihre in gewissem Sinne ölige Beschaffenheit, kann übrigens auch durch die bei jedesmaligem Auffüllen sich mehrende Quantität von Oenanthsäure-Aether hervorgebracht seyn. Keinesfalls wird in irgend einem Weine die Oenanthsäure als Bestandtheil fehlen, und es ist zu untersuchen, ob der Aether nicht eine besondere Wirkung auf den Organismus ausübt, welcher die berauschende Eigenschaft des Weingeistes vermehrt. Der Gehalt der Weine an dem Oenanthsäure-Aether unterscheidet von nun an auch chemisch diese Flüssigkeit von andern gegohrenen Pflanzensäften, und man kann sich der Hoffnung hingeben, daß nach und nach auch die noch feineren Unterschiede der verschiedenen Weinsorten, die sich bis jetzt noch, unstreitig ihrer geringen Menge halber, der Untersuchung entzogen haben, von dem Chemiker werden darstellen lassen.

Es ist uns gelungen, aus der Oenanthsäure reinen Oenanthsäure-Aether wieder darzustellen. Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Theil Oenanthsäure-Hydrat erwärmt, so schmilzt das Gemisch zusammen; bis auf 150° erhitzt, scheidet sich auf der Oberfläche eine ölähnliche Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von neugebildetem Aether mit überschüssiger Säure ist. Wird die ölähnliche Schicht abgenommen und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron erwärmt, so löst sich die vorhandene Säure auf, und der übrigbleibende Aether ist ganz rein; mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geschüttelt, sammelt er sich mit seinem leicht erkennbaren Geruch wieder auf der Oberfläche, ohne im Geringsten weißse Flocken von önanthsaurem Bleioxyd zu bilden.

IV. Ueber das Oel der aus Getraide destillirten Getränke; von G. J. Mulder.

Die Untersuchungen von Liebig und Pelouze über den Oenanthsäure-Aether¹⁾ scheinen zu der Vermuthung zu führen, daß das ätherische Oel der aus Getraide destillirten geistigen Getränke demjenigen gleich komme, welches man bei der Destillation des eigentlichen Branntweins erhält. Diese Vermuthung habe ich wirklich bestätigt gefunden.

Bei erster Destillation der Flüssigkeit aus gegohrenem Getraide bleibt in dem Apparat, durch welchen die überdestillirte schwache Flüssigkeit gegangen ist, eine dunkelbraune, fette und übelriechende Substanz zurück, die nach einer abermaligen Destillation grünlich ist, von Kupfergehalt.

Destillirt man diese fettige Substanz mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron, so bekommt man auf dem Wasser in der Vorlage ein Oel in ganz geringer Menge, von dem schon Buchner gesprochen hat (Repert. Bd. 34); durch abermalige Destillation über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron, und durch sorgfältiges Trocknen über Chlorcalcium, erhält man dasselbe rein.

Dieses Oel ist hell grüngelb, sehr durchdringend von Geruch und scharf von Geschmack. Von kohlen-sauren Alkalien wird es nicht verändert, von ätzenden aber zersetzt und eine fette Säure daraus abgeschieden, welche der Oenanthsäure gleich kommt. Diese Säure läßt sich aus dem Alkali, mit dem das rohe Oel destillirt worden, durch Schwefelsäure absondern. Von Alkohol

1) *Annal. de chim. et de phys.* Oct. 1806. (Siehe den vorhergehenden Aufsatz. P.)

und Aether wird das Oel aufgelöst; sein specifisches Gewicht bei 15° C. ist 0,8854. Für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt.

- I. 0,2154 vom roh. Oel gab, bei d. Analyse 0,601 Kohlens.
 II. 0,206 gaben 0,211 Wasser
 III. 0,224 - 0,620 Kohlensäure und 0,230 Wasser
 IV. 0,2438 - 0,676 - - 0,250 -

Darnach enthält es in 100:

	I. und II.	III.	IV.
Kohlenstoff	77,150	76,534	76,629
Wasserstoff	11,381	11,409	11,393
Sauerstoff	11,469	12,057	11,978.

Die Zusammensetzung kann also ausgedrückt werden durch:

	Atome.		
Kohlenstoff	60	4586,220	77,11
Wasserstoff	106	661,419	11,13
Sauerstoff	7	700,000	11,76
		<hr/> 5247,639	<hr/> 100,00.

Dieses rohe Oel ist indess eine Verbindung zweier Oele, welche durch Destillation über Aetzkali getrennt werden können; wenigstens wird eins derselben dadurch ausgetrieben. Durch wiederholtes Abziehen über Aetzkali bekommt man in der Vorlage ein eigenes Oel, welches einen vom rohen Oel ganz verschiedenen, dem Phellandrium einigermassen gleichkommenden Geruch besitzt. Dieser Geruch ist indess sehr durchdringend, der Geschmack scharf, die Farbe hell grüngelb. Auch dieses Oel kann für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Dieses Oel bekommt man unter zweierlei Gestalten. Destillirte ich das rohe Oel über eine verdünnte Kalilauge (die ein Achtel an Kali enthält), und wiederholte

diese Destillation, so gab es mir nach dem Trocknen über Chlorcalcium folgende Zusammensetzung:

I. 0,368 gaben 1,064 Kohlensäure und 0,360 Wasser
 II. 0,165 - 0,477 - - - 0,161 -

Nach wiederholter Destillation des rohen Oels über eine Kalilauge, die $\frac{1}{12}$ Kali enthielt, war der Kohlengehalt etwas geringer, denn:

III. 0,276 gaben 0,788 Kohlensäure und 0,269 Wasser.
 Hiernach sind in 100:

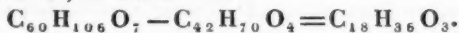
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	79,948	79,936	78,945
Wasserstoff	10,870	10,842	10,829
Sauerstoff	9,182	9,222	10,226.

Bei diesen Destillationen wurde das Oel von der Kalilauge nicht aufgelöst, sondern bildete fortwährend eine Schicht auf derselben.

Die Zusammensetzung des Oels schließt sich hiernach an die folgende:

	Atome.		
Kohlenstoff	42	3210,354	79,33
Wasserstoff	70	436,786	10,79
Sauerstoff	4	400,000	9,88
		<hr/>	<hr/>
		4047,140	100,00.

Ziehen wir diese Zusammensetzung von der des rohen Oels ab, so haben wir:



	Atome.		
Kohlenstoff	18	1375,866	72,39
Wasserstoff	36	224,633	11,82
Sauerstoff	3	300,000	15,79
		<hr/>	<hr/>
		1900,499	100,00.

Dies ist aber die Zusammensetzung des Oenanthensäure-Aethers von Liebig und Pelouze. Durch die

Destillation des rohen Oels über Aetzkali ist dieser Aether zersetzt und Oenanthsäure gebildet worden, welche ich, wie erwähnt, durch Schwefelsäure von dem Kali abgesondert habe.

Diese fette Säure, durch Wasser gereinigt und aus Alkohol krystallisirt, wurde getrocknet und darauf zerlegt.

0,550 gaben 1,476 Kohlensäure und 0,571 Wasser, oder in 100:

Kohlenstoff	74,187
Wasserstoff	11,515
Sauerstoff	14,298.

Es ist also Oenanthsäure.

Wird bei der Destillation des rohen oder des letzteren Oels die Kalilauge concentrirt angewandt, so löst sich das Oel ganz in Kali auf, zu einer klaren, nicht braunen Flüssigkeit. Destillirt man aber die Kalilauge, nach Hinzufügung von Wasser, so geht erst Alkohol und dann ein flüchtiges Oel über, das ähnlich aber stärker als das angewandte riecht und von dickflüssiger Consistenz ist. Nach Trocknung über Chlorcalcium wurde es zerlegt.

I. 0,119 gaben 0,366 Kohlensäure und 0,110 Wasser

II. 0,112 - 0,344 -

III. 0,184 - - 0,170 -

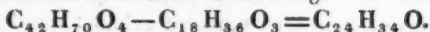
IV. 0,199 - 0,617 - 0,185 -

I., II. und III. wurden bei Destillation des rohen Oels erhalten mit einer Kalilauge, die $\frac{1}{4}$ Kali enthielt; IV. bekam man bei Destillation des S. 584 erwähnten Oels mit einer Kalilauge, bestehend aus $\frac{1}{3}$ Kali.

Nach Obigem sind in 100:

	I.	II. und III.	IV.
Kohlenstoff	85,060	84,927	85,731
Wasserstoff	10,270	10,266	10,329
Sauerstoff	4,670	4,807	3,940.

Hienach ist die Zusammensetzung:



	Atome.		
Kohlenstoff	24	1834,488	85,46
Wasserstoff	34	212,153	9,88
Sauerstoff	1	100,000	4,66
		<hr/> 2146,641	<hr/> 100,00.

Durch eine stärkere Kalilauge wird dieses Oel in eine braune feste Substanz verwandelt und ganz zersetzt.

Destillirt man das rohe Oel, so kocht es bei 281° C., wird aber schon bei 150° C. braun. Das überdestillirte Oel hat den Geruch der fetten Säure; wenn es durch Destillation über kohlensauren Natron gereinigt worden.

Dieses überdestillirte Oel wurde zerlegt:

I.	0,429	gaben	1,172	Kohlensäure	und	0,441	Wasser
II.	0,3226	-	0,885	-	-	0,337	-

Es enthält also in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	75,541	75,855
Wasserstoff	11,422	11,607
Sauerstoff	13,037	12,538.

Bei der Destillation ist also ein Viertel des letzteren Oels zersetzt worden. Durch wiederholte Destillation bringt man das rohe Oel in seiner Zusammensetzung dem Oenanthsäure-Aether näher.

Das rohe Fuselöl von Malzbranntwein besteht also aus zwei ätherischen Oelen, aus Oenanthsäure-Aether und einem eignen Oel, welches ich *Oleum siticum* ¹⁾ nennen will, von *σῖτος frumentum*. Ich vermag nicht zu bestimmen, ob es ein Product der Gährung oder ein Bestandtheil des Getraides sey.

1) Wäre wohl durch: *Kornöl* zu übersetzen.

Die Formel für das rohe Oel des Malzbranntweins ist also:



Obgleich ich nicht im Stande war, die Resultate dieser Analyse zu controliren, da sich auch das Oleum siticum nicht ohne Zersetzung in Dampf umwandeln läßt, so ist die Zusammensetzung dieser Oele doch durch die genannte correspondirende Analyse zur Genüge bestätigt.

Was nach dem Abdestilliren von dem rohen Oel in der Retorte zurückgeblieben ist (S. 582), enthält neben der fetten Säure und dem überschüssigen kohlen-sauren Natron auch Kupferoxyd. Diefs Gemenge mit Wasser ausgekocht, filtrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure gesättigt, giebt auf der Oberfläche eine Lage Fettstoff. Dieser mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst, zeigt sich beim Verdunsten in dreierlei Gestalten. Geschieht die Verdunstung schnell, so bekommt man einen butterartigen Stoff, welcher ein Monohydrat von Oenanthsäure ist. Geschieht die Verdunstung sehr langsam, aus einem hohen Cylinderglase, so bekommt man obenauf eine Lage eines klaren Oels, und unten an dieser Lage bilden sich Krystalle, denen beim Niedersinken andere folgen. Diese Krystalle sind wasserfreie Oenanthsäure; das Oel ist ein Bihydrat derselben.

Besagte Krystalle wurden über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und dann analysirt.

I.	0,372	gaben	1,002	Kohlensäure	und	0,400	Wasser
II.	0,220	-	0,589	-	-	0,228	-
III.	0,520					0,555	-

Diefs giebt in 100:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	74,479	74,029	
Wasserstoff	11,948	11,515	11,858
Sauerstoff	13,573	14,456	

oder:

	Atome.		
Kohlenstoff	14	1072,12	74,71
Wasserstoff	26	162,23	11,33
Sauerstoff	2	200,00	13,96
		<hr/> 1434,35	<hr/> 100,00.

Die Krystalle sind daher wasserfreie Oenanthsäure.

0,728 derselben eine Stunde lang in einem Strome Ammoniakgas erhalten, nahmen um 0,025 an Gewicht zu. Darnach würde das Atomgewicht der Säure seyn:

$$3122,1 \times \frac{1}{2} = 1561,0.$$

Mit kohlensaurem Natron gekocht, wird die fette Säure unter Austreibung von Kohlensäure aufgelöst. Durch Hinzufügung von Alkohol löst man das önanthsaure Natron auf, welches beim Filtriren eine sehr klare Auflösung, und bei sehr langsamer Erkaltung schöne silberweiße glänzende Nadeln giebt.

Zu einer Auflösung von önanthsaurem Natron in Alkohol fügte ich neutrales salpetersaures Silberoxyd. Es schlug sich ein Silbersalz nieder, welches mit Wasser abgewaschen, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und analysirt wurde.

1,222 dieses Silbersalzes gaben 2,303 Kohlensäure und 0,890 Wasser

1,228 dito gaben 0,333 Silber.

Darnach ist die Atomenzahl = 3541,6, und die Zusammensetzung in 100:

Kohlenstoff	73,733
Wasserstoff	11,411
Sauerstoff	14,856.

Durch Hinzufügung von essigsaurem Kupferoxyd oder essigsaurem Bleioxyd zur erwähnten Auflösung des önanthsauren Natrons erhielt ich ein Kupfer- oder Bleisalz gefällt.

1,969 des Kupfersalzes gaben 0,242 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht der Säure = 3537,5.

2,493 des Bleisalzes gaben 0,676 Bleioxyd und 0,175 Blei; darnach ist das Atomgewicht der Säure = 2631,6.

Eine andere Auflösung des önanthsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab ein von dem obigen verschiedenes Silbersalz. 0,307 desselben verbrannt, gaben nämlich 0,113 Silber, wornach das Atomgewicht der Säure = 2220,4.

Aus der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der fetten Säure des Getraidebranntweins mit der des eigentlichen Branntweins ergibt sich, dafs auch die Salze der erst genannten Säure derselben Modification ausgesetzt sind, welche Liebig und Pelouze gefunden haben.

Von den Salzen der Getraide-Säure gaben nämlich:

erstes Silbersalz $3541,6 \times 2 \frac{1}{2} = 1416,6$

zweites Silbersalz $2220,4 \times \frac{2}{3} = 1480,3$

Bleisalz $2631,6 \times \frac{1}{2} = 1315,8$

Kupfersalz $3537,5 \times 2 \frac{1}{2} = 1415,0$

Ein neutrales önanthsaures Salz habe ich nicht bekommen können.

Das fette Oel, welches bei sehr langsamer Verdunstung aus dem Alkohol erhalten wird (S. 587), ist durchsichtig, farblos, und bei 12° C. von 0,881 spec. Gewicht. Es liefert ein interessantes Beispiel von einer sehr lockern chemischen Verbindung des Wassers mit einem Fettstoff. Durch gelinde Erwärmung wird das Wasser ausgetrieben, und die wasserfreie Säure bleibt zurück. Chlorcalcium bildet auch Krystalle von wasserfreier Säure, und bei einem Ueberschufs desselben wird das Oel ganz darin umgewandelt. Selbst dann, wenn man eine Platte von wasserfreier Säure hineinbringt, zersetzt man das Oel in Krystalle von wasserfreier Oenanthsäure und in Wasser, auf welchem diese Krystalle schwimmen.

Diefs Oel bekommt man ebenfalls, wenn man den rohen kupferhaltigen Fettstoff, so wie er aus der Malzbranntwein-Brennerei genommen wird, in einer Retorte erhitzt. Erst wird Wasser mit dem rohen Fuselöl ausgetrieben, dann das fette Oel und endlich die fette Säure, entweder als Monohydrat, oder wasserfrei, oder als ein Gemisch beider.

Das Oel wurde zerlegt:

- I. 0,262 von dem bei der Krystallisation der wasserfreien Säure erhaltenen Oele gaben 0,606 Kohlensäure und 0,263 Wasser.
- II. 0,300 von dem bei der Sublimation erhaltenen Oele gaben 0,704 Kohlensäure und 0,300 Wasser.

Darnach enthält es in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,956	64,887
Wasserstoff	11,154	11,111
Sauerstoff	24,890	24,112

und hat also die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	14	1070,12	64,57
Wasserstoff	30	187,19	11,29
Sauerstoff	4	400,00	24,14
		<hr/>	<hr/>
		1657,31	100,00.

Diefs Oel ist also ein Bihydrat von Oenanthsäure. Eine Reinigung von dem Wasser oder der wasserfreien Säure kann man, ohne es zu zersetzen, mit ihm nicht vornehmen.

Die sublimirte feste Säure in Alkohol aufgelöst, giebt die nämlichen Salze, welche Liebig und Pelouze gefunden haben. Als ich einer alkoholischen Lösung der Säure salpetersaures Silberoxyd hinzufügte, schlug sich ein Salz nieder, das mir folgende Resultate lieferte.

1,339 gaben 0,157 Silber, wornach das Atomgewicht $= 10077 \times \frac{1}{7} = 1439,6$. Es ist also ein Salz von ungewöhnlicher Verbindung.

1,106 hievon gaben bei der Analyse 2,597 Kohlensäure und 1,012 Wasser. Diefs giebt in 100:

Kohlenstoff 74,272

Wasserstoff 11,631

Sauerstoff 14,097.

Eine Auflösung dieser sublimirten Säure, mit kohlensaurem Natron gesättigt, gab, wie die Auflösung der freien Säure in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd, ein Salz, welches eine dem vorigen gleiche Zusammensetzung hatte. Denn 0,570 desselben gaben 0,216 Silber, wornach das Atomgewicht der sublimirten Säure $= 2115 \times \frac{2}{3} = 1410$.

Vorhin sagte ich, dafs durch schnelles Abdunsten einer alkoholischen Auflösung der fetten Säure das Monohydrat von Oenanthsäure aus dem Fuselstoffe des Kornbranntweins erhalten werde. Dieses war butterartig, und sah aus wie jenes, welches durch Sublimation des schwarzen kupferhaltigen Stoffs gewonnen ward, und zwar in dem Moment, als in die Vorlage etwas von dem Bibydrat überging.

I. 0,200 der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Säure gaben 0,503 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

II. 0,565 der sublimirten Säure gaben 1,428 Kohlensäure und 0,595 Wasser.

Diefs macht in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,541	69,886
Wasserstoff	11,611	11,701
Sauerstoff	18,848	18,413

wornach also die Zusammensetzung ist:

	Atome.		
Kohlenstoff	14	1070,12	69,27
Wasserstoff	28	174,71	11,39
Sauerstoff	3	300,00	19,34
		<hr/>	<hr/>
		1544,84	100,00.

Folglich ist dieser Stoff ein Monohydrat von Oenanthsäure.

Wenn man das Sublimat, welches sich ansetzt, wenn kein fettes Oel mehr ausgetrieben wird, sammelt, so bekommt man einen Körper, der mehr Festigkeit hat als letztgenanntes. Derselbe ist eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit 1 At. Monohydrat. Als derselbe über Schwefelsäure getrocknet und darauf analysirt wurde, lieferte er folgende Resultate:

- I. 0,594 gaben 1,561 Kohlensäure und 0,652 Wasser
 II. 0,520 - 1,365 - - 0,555 -

Dies giebt in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,665	72,584
Wasserstoff	12,196	11,858
Sauerstoff	15,137	15,558.

Nur am Schlusse der Sublimation dieses rohen Fuselstoffs habe ich wasserfreie Säure sublimiren können, und zwar erst dann, als durch stärkere und schnellere Erhitzung zu Anfange das Wasser rasch ausgetrieben war.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die schöne Entdeckung von Liebig und Pelouze auch über den Malzbranntwein oder den aus Getraide destillirten Weingeist Licht verbreitet, und daß vermuthlich der Oenanthsäure-Aether bei allen Weingährungen gebildet wird. — Im Branntwein fanden Liebig und Pelouze kein beigemischtes Oel, indem in dem Getraidespiritus ein eigenes Oel enthalten ist. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins wür-

würde, nach Dumas, aus $C_5H_{12}O$ zusammengesetzt seyn ¹⁾.

Den Gehalt des Branntweins und Malzbranntweins an Oenanthsäure-Aether und Oenanthsäure kann man durch ätzendes und kohlen-saures Natron ganz leicht bestimmen. Man destillirt die Flüssigkeit mit dieser Substanz und fügt Schwefelsäure zu dem Rückstande, filtrirt, und berechnet aus dem Atomverhalten des Aethers, der Säure und des Oleum siticum die Quantitäten.

5 Kilogramm. Malzbranntwein wurden mit 30 Grm. kohlen-sauren Natrons destillirt. Nachdem die Hälfte übergetrieben worden, wurde diese wieder in die Retorte gethan und abermals destillirt. Nach Filtration des Rückstandes, Hinzufügung von Schwefelsäure und Sammlung des Fettes auf einem Filtrum, blieb an Oenanthsäure zurück 0,155 Grm. — Eine Wiederholung des Versuchs gab 0,140 Grm. Oenanthsäure.

5 Kilogramm. Malzbranntwein mit 10 Grm. Aetznatron destillirt, gaben 0,189 Grm. Oenanthsäure, bei Wiederholung des Versuchs 0,182.

Es sind also in 1000 Th. Malzbranntwein:

Oenanthsäure, Versuch I.	0,031
- II.	0,028
Oenanthäther - I.	0,009
- II.	0,009
Ol. siticum - I.	0,005
- II.	0,005

Diese Versuche mit 5 Kilogramm. französischen Branntweins wiederholt, gaben:

Oenanthsäure durch kohlen-saures Natron	0,056
- ätzendes Natron	0,093.

In 1000 Th. Franzbranntwein sind also:

Oenanthsäure	0,011
Oenanthäther	0,007.

Rotterdam, Mai 1837.

1) Annalen, Bd. XXXIV S. 335.

V. *Neue Darstellung des Chromalauns;*
von R. F. Marchand.

Löst man saures chromsaures Kali in heißer Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten die von Hrn. Peligot entdeckte Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium aus der Flüssigkeit heraus, während in der Mutterlauge etwas Chlorkalium und Chromchlorid zurückbleibt. Nimmt man statt des zweifach chromsauren Salzes die neutrale Verbindung, so verschwindet das chromsaure Chlorkalium gänzlich, und man erhält nun ein Gemenge von Chromchlorid und Chlorkalium, welches letztere aus der Flüssigkeit ganz rein herauskrystallisirt. — Setzt man zu der Chlorwasserstoffsäure ungefähr ein Achtel ihres Gewichtes an Schwefelsäure, so verwandelt sich die Hälfte der Chromsäure in Chromoxyd, das sich mit der Schwefelsäure und dem gebildeten schwefelsauren Kali zu dem Doppelsalze, dem Chromalaun, verbindet. Gleichzeitig bemerkt man die Bildung von Chlorkalium, welches, wenn ein Ueberschuß an Schwefelsäure vorhanden war, sich unter Entwicklung von Salzsäure in schwefelsaures Kali umändert, und von Chromsuperchlorür, das sich beim Abdampfen unter Entwicklung von Chlorgas in Chromchlorid verwandelt.

Die von Fischer angegebene Methode, den Chromalaun aus dem sauren chromsauren Kali mittelst Alkohol und Schwefelsäure zu bereiten, ist so einfach und vortheilhaft, daß das Aufsuchen einer jeden andern Bereitungsweise dadurch überflüssig gemacht wird, und die hier angegebene wird sie ebenfalls keinesweges verdrängen; doch glaube ich, daß die Bildung des Chromoxyds aus der Chromsäure auf diese Weise nicht ganz ohne theoretisches Interesse ist, wenn sie auch in der Praxis keine weitere Anwendung finden möchte. Die Erklärung der Erscheinung ist übrigens so einfach, daß sie keiner besonderen Erwähnung bedarf.

VI. *Ueber die ätherschwefelsauren Salze;*
von Richard Felix Marchand.

Vor einiger Zeit theilte ich in diesen Annalen ¹⁾ mehre Thatsachen mit, welche die Ansicht über die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure), die Sérullas zuerst zu beweisen gesucht hat, bestätigten. Es enthält darnach diese Säure zwei Atome wasserfreie Schwefelsäure und ein Atom Aether; man hat ihr daher mit Recht den Namen Aetherschwefelsäure beigelegt. Die erwähnten Resultate waren bei einer Untersuchung der ätherschwefelsauren Salze erhalten, welche bisher nur so weit mitgetheilt worden ist, als nöthig war, um die aufgestellte Ansicht zu rechtfertigen; im Verlaufe der Zeit wurde sie weiter ausgedehnt, und wird in Nachstehendem dem Publicum in ihrer Vollständigkeit vorgelegt.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, war meistens nur dem Barytsalze zugewendet, weil es so leicht ist, sich dasselbe in höchster Reinheit zu verschaffen; und indem man fast alle Untersuchungen nur an diese Verbindung knüpfte, unterliefs man es, sich mit den übrigen zu beschäftigen, durch welche man das erwünschte Ziel in kürzerer Zeit erreicht haben würde. Wir besitzen daher nur wenige und unvollständige Kenntnisse über diese Reihe von Salzen, ungeachtet der zahlreichen und vortrefflichen Arbeiten über die Säure, welche wir namentlich den HH. Sérullas, Liebig und Wöhler, und Magnus verdanken. Ausserdem haben die HH. Vogel, Dumas und Boullay mehre Thatsachen über die Salze selbst mitgetheilt, jener in einer eigenen, diesem Gegen-

1) Bd. XXXII S. 454.

stande gewidmeten Abhandlung, diese in ihrer berühmt gewordenen Arbeit über die Bildung des Schwefeläthers.

Die nähere Untersuchung dieser Salze führt indess auf einige, bisher nicht beachtete Erscheinungen, welche nicht allein ein für diese Verbindungen specielles Interesse darbieten, sondern auch auf ein allgemeineres Anspruch machen können.

Die ätherschwefelsauren Salze werden sehr leicht durch Auflösen der Carbonate in freier Aetherschwefelsäure erhalten, oder, wenn ihre Basen mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, in dem Gemenge von Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wie man es durch Vermischen des Alkohols mit Schwefelsäure bekommt. Leicht bereitet man die meisten Verbindungen durch Fällung des auf diese Weise dargestellten Baryt- oder Kalksalzes mittelst der auflöslichen Carbonate, Sulphate oder Oxalate. Alle ätherschwefelsauren Salze sind im Wasser leicht auflöslich, können also von den Niederschlägen durch Filtration bequem getrennt werden. Ist in der Auflösung noch Gyps enthalten, was stets der Fall ist, wenn man den ätherschwefelsauren Kalk durch ein schwefelsaures Salz gefällt hat, so kann man denselben entweder, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, durch Kochen oder einen Zusatz von Spiritus daraus entfernen. Im ersten Falle hat man durchaus nicht so sehr eine Zersetzung des Salzes zu fürchten, wie man gemeiniglich annimmt, da die meisten, etwas verdünnten Lösungen dieser Salze sehr gut die Siedhitze vertragen, obwohl manche, z. B. das Strontiansalz, sehr leicht zersetzt werden. Im zweiten Falle muß man beachten, daß einestheils manche der ätherschwefelsauren Salze in Alkohol unlöslich sind, und durch denselben, wie das Magnesiasalz, aus den wässrigen Lösungen gefällt werden, anderentheils, daß einige von ihnen mit dem Alkohol Verbindungen eingehen, ganz nach Art der Graham'schen Alkoholate, wie das Natronsalz.

Man erhält auf diese angegebenen Arten die neutralen Verbindungen der Aetherschweifelsäure mit den Basen, in denen Ein Atom Sauerstoff der Basis sieben Atomen Sauerstoff der Säure entspricht, wie in dem Silbersalz, $2\text{S} \text{Äe} \text{Äg}$, welche Formel das wasserfreie Salz darstellt. Meist werden dieselben Verbindungen erhalten, wenn man die wasserfreie Säure durch das reine Oxyd sättigt, indem man dieses im Ueberschuß mit der wässrigen Lösung der Aetherschweifelsäure digerirt oder kocht. So ist es ganz gleich, ob man ätherschweifelsauren Baryt durch schwefelsaures Silberoxyd fällt, oder ob man das kohlen saure Silberoxyd in Aetherschweifelsäure auflöst, oder endlich, ob man dazu reines Silberoxyd anwendet; man erhält stets ein Salz, welches nach der angeführten Formel zusammengesetzt ist. Eben so verhält es sich mit dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd und den meisten andern Basen.

Sättigt man indessen die freie Säure einmal mit kohlen saurem Bleioxyd, und ein anderes Mal mit reinem Bleioxyd ¹⁾, so erhält man im letzteren Falle ein Salz, welches noch einmal so viel Basis enthält, als das auf dem anderen Wege dargestellte, welches also, da man das erstere als ein neutrales ansehen muß, nur für ein basisches gehalten werden darf.

Wenn es nun auf diese Weise gelingt, wirklich eine basische Verbindung zu erhalten, so habe ich mich vergeblich bemüht ein saures Salz darzustellen. Aus den Auflösungen der Salze, in denen freie Säure zugegen war, schloß stets die neutrale Verbindung an, und die Säure blieb fast rein zurück. Die Zusammensetzung der wasserfreien ätherschweifelsauren Salze ist darnach so, daß, wie oben angeführt ist, die neutralen auf sieben Atome Sauerstoff in der Säure, Ein Atom Sauerstoff in der Basis und die basischen auf sieben Atome Sauerstoff in der Säure, zwei Atome Sauerstoff in Basis enthalten.

1) Man muß hiezu das Hydrat anwenden.

Die Sättigungscapacität ist daher in den neutralen Salzen 6,7. Als basisches Salz habe ich allein die Bleiverbindung kennen gelernt.

Man hat die Ansicht aufgestellt, die Aetherschwefelsäure könne als ein Salz, und ihre Salze wiederum als Doppelsalze betrachtet werden. Abgesehen von den Gründen, welche man dieser Theorie entgegensetzen kann, so schien dieselbe die Möglichkeit von Doppelsalzen (im gewöhnlichen Sinne) auszuschließen; es war daher nicht ohne Interesse, die Existenz derselben wirklich nachzuweisen, was denn auch z. B. bei dem ätherschwefelsauren Kali-Ammoniak gelang.

Mehr als alle anderen Erscheinungen, welche die ätherschwefelsauren Salze darboten, nahm das Verhältniß des chemisch gebundenen Wassers in denselben meine Aufmerksamkeit in Anspruch, und verdient auch näher betrachtet zu werden. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Aetherschwefelsäure namentlich aus der Unsicherheit entsprangen, die Menge des Krystallisationswassers in dem Barytsalze zu bestimmen, dessen man sich vorzugsweise zu diesen Untersuchungen bediente; es war daher sehr erwünscht, eine Verbindung aufzufinden, in der man fast mit entschiedener Sicherheit kein Krystallisationswasser vermuthen durfte. Eine solche Verbindung stellte das ätherschwefelsaure Kali dar; später fand ich noch mehrere Salze, welche kein Wasser chemisch gebunden enthalten, z. B. das Strontiansalz. — Von welcher Wichtigkeit die genaue Untersuchung der Salze in Hinsicht auf das Krystallisationswasser ist, wenn es darauf ankommt, die Zusammensetzung der Säure in denselben zu bestimmen, ist allgemein bekannt, eben so wie die Schwierigkeiten, welche dieser Untersuchung entgegen treten. Wir besitzen zwar manche Mittel, das Wasser, welches nicht zur Bildung der Säure gehört, aus den Salzen zu entfernen, ohne daß diese dadurch eine we-

sentliche Zersetzung erlitten; aber bei manchen Verbindungen wenden wir dieselben theils ganz vergeblich an, theils würden sie uns, wenn wir sie zur Grundlage unserer Untersuchung machten, zu falschen Schlüssen verleiten, indem durch ihren Einfluß nur ein Theil des Wassers entfernt wird, und ein anderer zurückbleibt, dem dann sehr leicht eine unrichtige Deutung untergelegt werden könnte.

Die ätherschwefelsauren Salze sind Verbindungen, welche diese Verhältnisse in allen ihren Modificationen zeigen, und eignen sich daher sehr, die Nothwendigkeit, bei der Zerlegung einer Säure die größtmögliche Anzahl von Verbindungen zu prüfen, darzustellen.

Die Mittel, um das chemisch gebundene Wasser aus den Salzen zu entfernen, sind namentlich die Wärme, die Einwirkung der trocknen, verdünnten Luft, indem man sie in das Vacuum über Schwefelsäure bringt, und Körper, welche eine große Verwandtschaft zum Wasser haben, und die zugleich keinen Einfluß auf die Salze ausüben, z. B. in manchen Fällen Schwefelsäure, Alkohol und s. m.

Diese Mittel sind alle bei den ätherschwefelsauren Salzen von Wirkung, jedoch mit sehr verschiedenem Erfolge, und man würde sich sehr täuschen, wollte man von der Gleichartigkeit des Effects auf eine analoge Zusammensetzung schließen. Wir sehen z. B. das Kalisalz als ein wasserfreies an, und wir finden, daß es sich im Vacuum über Schwefelsäure durchaus nicht verändert. Dieselbe Erscheinung findet auch bei dem Kupfersalz und dem Silbersalz statt, und ich war daher anfangs sehr geneigt, in diesen Verbindungen ebenfalls kein Krystallwasser anzunehmen. Zu meinem Erstaunen ergab indeß die Elementaranalyse in dem ersteren vier Atome, und in dem zweiten zwei Atome Wasser. Diese Erscheinung bei dem Silbersalze war um so wichtiger, da man sehr häufig die Verbindungen der organischen Säuren

ren mit dem Silberoxyd bei den Elementaranalysen zu Grunde legt. Viele andere Salze büßen unter diesen Verhältnissen ihren ganzen Wassergehalt ein, z. B. der ätherschwefelsaure Baryt, Kalk, Natron, Blei u. s. w., so daß der Rückstand ein wasserfreies Salz darstellt, analog dem Kalisalze zusammengesetzt. Diese angeführten Salze enthalten 2 Atome chemisch gebundenes Wasser. Es ist übrigens keinesweges der Fall, daß das Krystallwasser, wenn es auf diesem Wege ausgeschieden werden kann, stets gänzlich entzogen wird. Zuweilen bleibt ein Theil davon in dem Salze zurück, während ein anderer entweicht. Dieser sonderbare Umstand findet bei dem Magnesiasalze statt, welches im Vacuum über Schwefelsäure 2 At. Wasser verliert, und 2 At. zurückbehält, welche nur durch ein sehr langes Verweilen im Vacuum davon getrennt werden können. Ein ähnliches Verhalten bietet das Kobaltsalz dar. Die meisten der Salze erleiden im Vacuum über Schwefelsäure keine wesentliche Zersetzung, welche nämlich die Säure selbst entmischte; indessen kommt diese Erscheinung bei dem Zinksalz vor, welches im Vacuum erst zwei Atome Wasser abgibt, sich sodann aber zersetzt, indem es feucht wird, und Weinöl und Schwefelsäure ausscheidet. Selbst das Kupfersalz, dem auf diese Weise das Wasser nicht entzogen werden kann, erleidet *nach einer langen Zeit* im Vacuum eine Zersetzung, und in dem aufgelösten Salze läßt sich eine Beimischung vom Sulphat entdecken ¹⁾).

Der Einwirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt, verlieren alle Salze, welche Wasser enthalten, dieses, obgleich dieses Mittel nur selten geeignet ist, die

1) Man kann übrigens sich mit gleichem Erfolge statt der Schwefelsäure auch des frisch geschmolzenen Chlorcalciums bedienen, und die irrthümliche Angabe, in einer früheren Abhandlung von mir hierüber, war durch Anwendung eines Salzes entstanden, welches schon zu viel Wasser aufgenommen hatte.

Menge desselben zu bestimmen. Der Wärmegrad, bei dem das Wasser entweicht, und den die Verbindungen, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden, ertragen können, ist bei den verschiedenen Salzen sehr verschieden. So kann man, obwohl mit einiger Schwierigkeit, dem Barytsalz *alles* Krystallwasser durch eine Temperatur von 50° bis 52° C. entziehen, dem Natronsalz von 80° C., dem Kalksalz von 100° C. Das Magnesiasalz verliert bei einem bestimmten Temperaturgrad nur 2 Atome, also die Hälfte seines Krystallwassers, und es ist nur möglich ihm durch eine erhöhte Wärme mehr zu entziehen. Viele andere Salze geben zwar bei einer erhöhten Temperatur Wasser ab, aber es folgt sehr bald darauf eine vollständige Zersetzung. So entweicht aus dem Kobaltsalz bei 92° C., aus dem Kupfersalz bei 100° C., dem Bleisalz bei 80° C. Wasser; aber sehr bald darauf bemerkt man schon eine Entwicklung von Aether. So findet auch dieses Mittel nicht vollständige Anwendung bei der Untersuchung über die Menge des chemisch gebundenen Wassers, obgleich man gewohnt ist, es hiebei als das hauptsächlichste anzusehen. Noch bleibt ein Verfahren übrig, nämlich den Einfluss des absoluten Alkohols auf die Salze, welche in demselben unlöslich sind. So entzieht der kochende Alkohol dem Barytsalze einen Theil des Wassers, nämlich die Hälfte, läßt jedoch einen Theil desselben noch darin zurück, gleichgültig, ob derselbe in gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze darauf einwirke.

Aus dem Angeführten wird man leicht ermessen, zu welchen Irrthümern die Untersuchung einzelner Verbindungen führen kann, und zugleich wie schwierig es ist, diese Verhältnisse aus einem allgemeinen Gesichtspunkte aufzufassen. Da in diesem Augenblicke durch die Untersuchungen des Hrn. Graham die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Erscheinungen, welche die Verbindungen der Salze mit dem Wasser darbieten, ge-

lenkt worden ist, so glaube ich, in der näheren Prüfung der ätherschwefelsauren Salze in dieser Beziehung, keine überflüssige Arbeit unternommen zu haben, deren Einzelheiten bei der speciellen Beschreibung der Salze werden angeführt werden.

Es ist schon erwähnt, dafs die ätherschwefelsauren Salze sehr leicht in Wasser auflöslich sind. Die meisten bedürfen bei der gewöhnlichen Temperatur nicht einmal ihr eigenes Gewicht an Wasser. So lösen von den wasserfreien Salzen bei

17° C. 100 Th. Wasser 125 Th. ätherschwefels. Kali

-	-	-	-	-	165	-	-	Natron
-	-	-	-	-	108	-	-	Baryt
-	-	-	-	-	186	-	-	bas. Bleioxyd
-	-	-	-	-	124	-	-	Kalk

30° - - - - - 158 - - - - -

Mit steigender Temperatur wächst auch das Verhältnifs der Löslichkeit, so dafs bei 100° die Salze fast in jedem Verhältnisse vom Wasser aufgelöst werden. Beim Erkalten erstarren sie dann zu einer dichten, krystallinischen Masse. Auch in Alkohol sind mehrere Salze löslich, z. B. das Mangan-, Kobalt-, Zink-, Blei-, Kupfer-, Natronsalz. Wenige dagegen werden wie das Ammoniaksalz in Aether gelöst. Diese in Aether unlöslichen Salze entziehen diesem das Wasser, was er zufällig beigemischt enthält, und bilden dann zwei Schichten, von denen die obere wasserfreier Aether ist, die untere eine Auflösung des Salzes im Wasser.

Die meisten Salze sind ziemlich luftbeständig, doch zerfliessen einige sehr schnell, z. B. das Lithionsalz, Ammoniaksalz, Zinksalz, andere, z. B. das Natronsalz, nehmen dabei eine auferordentlich grosse Menge Feuchtigkeit aus der Luft auf; dieses vermag z. B. mehr als das Dreifache seines eigenen Gewichts an Wasser anzuziehen. Diese Verwandtschaft zum Wasser giebt sich auch kund, wenn man die Salze in einer geringen Menge des-

selben auflöst. Es entsteht dabei eine auffallende Kälte, welche namentlich bei dem Natron- und Ammoniaksalz sehr groß ist, indem das Thermometer nicht selten um 10° bis 12° sinkt.

Durch die Einwirkung der Hitze erleiden die Salze verschiedenartige Zersetzungen, welche sich namentlich auch dadurch ändern, wenn sie mit Alkalien oder Säuren zusammen in Berührung der höheren Temperatur ausgesetzt werden. Man bemerkt unter den sich bildenden Producten namentlich Aether, welcher vielleicht als bloßes Educt anzusehen ist, Alkohol, stets in Begleitung des Weinöles und ölbildenden Gases, vielleicht auch Essigäther, den Gmelin und Gay-Lussac bemerkt haben. Mit Schwefelalkalien bildet sich bekanntlich Mercaptan. Bei dem Kali-, Kalk- und Bleisalze sind diese Vorgänge weitläufiger beschrieben, da sie bei diesen Verbindungen am besten studirt werden können.

Aetherschwefelsäure.

Aus dem ätherschwefelsauren Baryt kann man sehr leicht die Säure isoliren. Wenn man ihre wässrige Auflösung in das Vacuum bringt, in welchem sich Chlorcalcium befindet, das nicht ganz frisch gegläht ist, so kann man sie leicht so weit concentriren, daß sie ein specifisches Gewicht von 1,315 bis 1,317 bei 17° C. besitzt, ohne Gefahr zu laufen, daß sie sich zersetzen möchte. Die Eigenschaften, welche die Säure in diesem Zustande besitzt, sind allgemein bekannt und brauchen hier nicht wiederholt zu werden.

Von der Säure, der auf diese Weise das Wasser entzogen war, welches nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört, wurden 4,215 Grm. durch rauchende Salpetersäure zersetzt, und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Ich erhielt auf diese Weise 7,622 Grm. schwefelsaure Baryterde, welches 62,19 Procent Schwefelsäure entspricht. Darnach besteht die Säure aus:

$$2\ddot{S} = 63,320$$

$$\dot{A}e = 29,574$$

$$\dot{H} = 7,106$$

$$100,00.$$

Dafs bei der Analyse etwas weniger Schwefelsäure gefunden war, als nach der Rechnung gefunden werden mufste, rührt ohne Zweifel davon her, dafs die Säure noch ein wenig Wasser enthielt. Sie kann also nicht bestehen, ohne sich mit einer Basis zu verbinden, die wenigstens eben so viel Sauerstoff enthält, als der in ihr enthaltene Aether. Verbindet sich die Säure mit anderen Basen, so scheidet sich das Wasser aus, und sie besteht nun aus:

$$2\ddot{S} = 68,164$$

$$\dot{A}e = 31,836$$

$$100,00.$$

Ob diese Formel, welche auf empirischem Wege gefunden ist, auch wirklich die rationelle sey, kann in diesem Augenblicke noch nicht entschieden werden, und es wird erst durch spätere Untersuchungen über verwandte Erscheinungen eine Ansicht gewonnen werden können, welche sämmtliche Thatsachen, die hieher gehören, vereinigt.

Es ist kein Grund vorhanden, für jetzt sich nach einer anderen Ansicht umzusehen, als die, dafs die Aetherschwefelsäure wirklich so zusammengesetzt sey, wie es angeführt ist; namentlich da, wie aus der Untersuchung ihrer Salze erhellen wird, alle Umstände sich vereinigen, sie zu befestigen, obgleich es schwer ist, sich eine deutliche Vorstellung über die Art von Verbindungen wie diese hier zu machen.

Die Salze der Aetherschwefelsäure, welche unsere Aufmerksamkeit am meisten verdienen, sind folgende:

Aetherschwefelsaures Kali.

Man erhält dieses Salz sehr leicht ganz rein durch Zersetzung des ätherschwefelsauren Kalks mittelst kohlen-sauren Kalis, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren. Aus der wässrigen Auflösung bekommt man das Salz durch Selbstverdunstung in großen, durchsichtigen Tafeln, die dem zwei-und-eingliedrigen Systeme angehören. Ein großer Theil efflorescirt. Das Salz hat einen süßlich-salzigen, kühlenden Geschmack, welcher von der Säure abhängig, und allen ätherschwefelsauren Salzen eigenthümlich ist. Es ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich. 100 Theile lösen bei 17° 125 Theile davon auf. Unauflöslich ist es in wasserfreiem Alkohol und Aether. Es enthält kein Krystallwasser. Nach den Versuchen über die Zusammensetzung, die ich schon früher angeführt habe ¹⁾, und die mit denen von Hennell ²⁾ übereinstimmen, besteht das Salz aus:

$$\begin{array}{r}
 \dot{\text{K}} = 28,63 \\
 2\ddot{\text{S}} = 48,65 \\
 \text{Äe} = 22,72 \text{ } ^3) \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

1) Annal. Bd. XXXII S. 46.

2) Annal. Bd. VII S. III.

3) Mit dem Symbol Äe bezeichnet Berzelius (Lehrbuch, Bd. V S. 148 Aufl. 3) den Aether, *Oxidum aetherosum* = $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$. Ich habe es vorgezogen, hier nicht stets den Kohlenstoff getrennt vom Wasserstoff anzuführen. Wenn man aus dem Aether diese Bestandtheile zu berechnen wünscht, so kann man dieß mittelst folgender Tabelle sehr leicht.

Aether enthält:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C.	0,6531	1,3062	1,9593	2,6124	3,2655	3,9186	4,5717	5,2248	5,8779
H.	0,1333	0,2666	0,3999	0,5332	0,6665	0,7998	0,9331	1,0664	1,1997
O.	0,2136	0,4272	0,6408	0,8544	1,0680	1,2816	1,4952	1,7088	1,9224

Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erleidet es keine Zersetzung. Bis zu 100° erhitzt, beginnt es sich zu zerlegen, ohne vorher zu schmelzen, wie manche Schriftsteller angeben. Es gelang mir niemals das Salz zu schmelzen, ungeachtet aller Vorsicht, die ich anwandte, ohne dafs die Auflösung durch Chlorbaryum wäre gefällt worden. Die Producte der Zersetzung bestehen aus schwerem Weinöl, dem eine grofse Menge schweflichter Säure anhängt, von welcher es durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser befreit werden kann, Schwefelsäure, mehreren brennbaren Gasen, namentlich ölbildendem Kohlenwasserstoff, während in der Retorte schwefelsaures Kali und Kohle zurückbleibt.

Die Producte dieser Zersetzung sind natürlich nicht constant, sondern hängen auch hier, wie in den meisten ähnlichen Fällen, von den Modificationen der sie begleitenden Umstände ab, wie diefs z. B. so deutlich bei der Zersetzung der Benzoësäure durch kaustischen Kalk hervortritt, wo bald Benzin, bald Naphthalin und andere Producte erhalten werden können, nach Verschiedenheit der darauf einwirkenden Temperatur und der Menge der hinzugefügten Basis. Weiter hier diese Processe der Zersetzung des ätherschwefelsauren Kalis zu beschreiben und alle einzelnen Erscheinungen, die dabei eintreten können, genau anzuführen, würde ganz nutzlos seyn, da man die Thatsachen derselben nicht anwenden kann, um aus ihnen eine rationelle Ansicht über die Constitution der Aetherschwefelsäure zu gewinnen, und da ausserdem keine Producte entstehen, die man sich auf anderm Wege nicht bequemer verschaffen könnte. Ausserdem werde ich Gelegenheit haben, bei dem Kalk- und Bleisalze noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Liebig hat mit dem Kalisalze der von Magnus entdeckten *Isäthionsäure* einen Versuch angestellt, aus welchem er Gründe für seine Ansicht über die Vereini-

gung der Elemente in dieser Säure herleitet ¹⁾. Er hat dieses Salz nämlich mit kaustischem Kali geschmolzen, und, unter Entwicklung von *reinem Wasserstoffgase*, *schweflichtsaures Kali* erhalten. Er schließt daraus, daß die erwähnte Säure keine *Schwefelsäure*, sondern *Unterschwefelsäure* enthalte, analog der von Mitscherlich entdeckten Benzinschwefelsäure. Denselben Versuch wiederholte ich bei dem ätherschwefelsauren Kali. Es entwickelte sich dabei, wie vorausszusehen war, eine große Menge Alkohol, der in einem Destillationsgefäße aufgefangen werden konnte; aber in dem Rückstande war keine Spur von schweflichter Säure zu entdecken. Der Alkohol, welcher bei dieser Zersetzung gebildet wird, entsteht durch den Aether der Säure, und das Wasser des Kalihydrats eben so, wie beim Kochen einer Auflösung eines ätherschwefelsauren Salzes, oder der verdünnten Aetherschwefelsäure selbst. Wird das ätherschwefelsaure Kali mit einer wasserfreien Basis zusammen erhitzt, so bildet sich gleichfalls Alkohol, wie zuerst von Mitscherlich beobachtet worden ist, aber, wie Liebig bemerkt, und wie mir eigene Versuche gezeigt haben, stets unter gleichzeitiger Bildung von Weinöl und ölbildendem Gase, ein Proceß, der sich theoretisch ganz einfach erklären läßt.

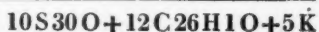
5 At. ätherschwefelsau-

res Kali



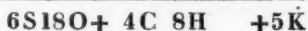
aus diesem entweichen

2 At. Alkohol



Außerdem entstehen 2

At. Weinöl



und 4 At. ölbildendes Gas



1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 38.

Es bleiben 5 At. schwefelsaures Kali und 1 At. Schwefelsäure zurück, die sich mit der zugesetzten Basis verbindet. Dafs dieser Versuch sich nicht so rein ausführen läfst, wie es aus der Theorie folgen würde, versteht sich von selbst; es mufs dort ausreichen, die erwähnten Producte, wenn auch in viel geringerer Menge, zu finden, als man erwarten sollte. So erscheint z. B. das Weinöl in viel unbedeutenderer Quantität, als man a priori vermuthen könnte, und eben so kann der Versuch niemals ausgeführt werden, ohne dafs sich Kohle dem Rückstande beimische. Die Zersetzungssphänomene ändern sich natürlich auferordentlich, wenn man statt einer Basis eine Säure hinzusetzt, z. B. Schwefelsäure. Destillirt man z. B. 20 Th. ätherschwefelsaures Kali mit 5 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, so erhält man *ganz reinen Aether*. Dieser Versuch ist zuerst von Hennell ausgeführt, später von Liebig, und endlich von mir wiederholt worden, und verdient angeführt zu werden, da man auf ihn hinsichtlich der Aethertheorie grosses Gewicht gelegt hat. Setzt man mehr Wasser hinzu, so erhält man, wie bei Anwendung von wässrigen Alkalien, Alkohol.

Aetherschwefelsaures Natron.

Dieses Salz, welches man auf gleiche Weise wie das eben beschriebene erhält, zeigt eine sehr grosse Neigung zum Effloresciren, so dafs man es schwer in gut ausgebildeten Krystallen bekommt. Es zerfließt schneller an feuchter Luft wie das Kalisalz, 100 Theile Wasser lösen bei 17° C. 165,2 Theile des wasserfreien Salzes auf. Nach den schon früher mitgetheilten Analysen ¹⁾ besteht das krystallisirte Salz aus:

1) Annalen, Bd. XXXII S. 459.

$$\begin{array}{r}
 \text{Na} = 18,74 = \ddot{\text{S}} \text{Na} = 42,76 \\
 2\ddot{\text{S}} = 48,04 \\
 \text{Ae} = 22,44 \\
 2\text{H} = 10,78 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure kann man die 2 At. Krystallwasser entfernen, und dann bietet das Salz folgende Zusammensetzung dar:

$$\begin{array}{r}
 \text{Na} = 21,00 \quad \ddot{\text{S}} \text{Na} = 47,92 \\
 2\ddot{\text{S}} = 53,85 \\
 \text{Ae} = 25,15 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Durch vorsichtiges Erwärmen kann man das Salz ebenfalls von dem Krystallwasser vollständig befreien. Bei 86° C. schmilzt es nämlich zu einem klaren Liquidum, und verliert unter fortwährendem Aufbrausen Wasser. Man darf die Hitze bis auf 100° C. steigern, ohne daß man eine vollständige Zersetzung zu befürchten hätte. Auf diese Weise indeß den Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, ist höchst schwierig, da das geschmolzene Salz, namentlich auf dem Grunde des Gefäßes, das Wasser mit einiger Tenacität zurückhält. Sehr zu Statten kommt hier der Umstand, daß schon etwas vor dem Schmelzpunkt des Salzes das Wasser ungefähr bei 70° bis 80° entweicht, und man kann, wenn man die Temperatur einige Zeit auf diesem Punkte erhält, was mit Hilfe eines Wasserbades leicht bewerkstelligt werden kann, fast alles Wasser entfernen. 2,7627 Grm. des krystallisirten ätherschwefelsauren Natrons verloren auf diese Weise 0,2572 Grm. = 9,31 Proc., also fast genau zwei Atome.

Ganz vollkommen läßt sich der Wassergehalt durch den Einfluß der Wärme entfernen, wenn man einen Ap-

parat anwendet, ähnlich dem, welchen Prof. Mitscherlich in seinem Lehrbuche zu dem Zwecke beschrieben und abgebildet hat ¹⁾, und die Temperatur des Wasserbades auf ungefähr 80° C. erhält. Man muß darauf achten, daß das Salz nicht schmelze; es backt indeß sehr leicht zusammen, und widersteht so, wenigstens grofsentheils, der Einwirkung der Hitze; dann muß man es ausschütten, wieder pulvern und von Neuem dieser Behandlung unterwerfen. Wenn man hiermit lange genug fortfährt, so verliert das Salz nachher im Vacuum über Schwefelsäure nicht das Geringste mehr am Gewicht, und seine Auflösung wird durch eine Barytsolution nicht getrübt.

Ich habe bei diesem Versuche länger verweilt, weil meine früheren Angaben über das Verhalten des Natronsalzes in der Hitze zu einigen Irrthümern Veranlassung gegeben haben, wornach denn auch die betreffende Stelle in meiner früheren Abhandlung ²⁾ zu berichtigen ist.

In diesem wasserfreien Zustande ist das Salz nicht mehr schmelzbar; bis zu 100° oder 108° erhitzt, zersetzt es sich dann unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie bei dem Kalisalze angeführt worden sind.

Von Aether wird das Salz nicht aufgelöst, wohl aber von Alkohol, und zwar von kochendem mehr als von kaltem. Aus der kochenden Lösung schießt beim Erkalten eine Verbindung des ätherschwefelsauren Natrons mit Alkohol an, in welcher der Alkohol die Stelle des Krystallwassers vertritt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man zu der alkoholischen Lösung Aether setzt. Sie fällt alsdann als krystallinisches Pulver zu Boden. Setzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage dem Einflufs der Luft aus, so verdampft der Aether, die Flüssigkeit zieht Wasser an, und der Niederschlag löst

1) Bd. 1 S. 215 Aufl. 2, S. 281 Aufl. 3.

2) Annalen, Bd. XXXII S. 465.

sich wieder auf. Filtrirt man den Niederschlag schnell ab und behandelt ihn nun mit Aether, so hinterläßt dieser nur das wasserfreie Salz.

Aetherschwefelsaures Ammoniak ¹⁾).

Durch Fällen des ätherschwefelsauren Kalks, Bleioxyds oder Baryts, durch kohlen-saures, oxals-aures oder schwefelsaures Ammoniak kann man dieses Salz sehr leicht darstellen. Durch Sättigung der freien Aetherschwefelsäure mit kaustischem Ammoniak habe ich dieselbe Verbindung erhalten. Das ätherschwefelsaure Ammoniak efflorescirt sehr stark, bildet indess auch Krystalle, welche wasserhell sind und an der Luft ungemein leicht zerfließen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf, und schießen aus diesen Auflösungen unverändert wieder an. Bei 62° schmilzt das Salz, ohne irgend etwas am Gewichte zu verlieren, ausser wenn es Wasser mechanisch beigemischt enthält, das sodann entweicht; eben so wenig erleidet es im luftleeren Raume über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust. Bei 108° C. ungefähr beginnt das Salz sich zu zersetzen, indem Alkohol entweicht, dem freilich ebenfalls Weinöl beigemischt ist; eine Erscheinung, auf welche ich früher zu viel Gewicht legte, und die ich für eine Stütze einer unrichtigen Ansicht über die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure ansah.

Es wurden 1,523 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natron gemischt und verpufft, und die gebildete Schwefelsäure durch Baryt auf die bekannte Weise bestimmt. Ich erhielt dabei 2,481 Grm. schwefelsaure Baryterde = 0,8527 Grm. Schwefelsäure = 55,99 Proc. 2,14 Grm. gaben in einem anderen Versuche 3,465 Grm. schwefelsaure Baryterde = 1,191 Grm. Schwefelsäure = 56 Proc., und 1,855 Grm., durch Barythydrat zersetzt, lieferten

1) Vergl. diese Annalen, Bd. XXVIII S. 235.

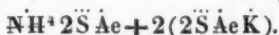
0,681 Grm. Salmiak = 0,217 Grm. Ammoniak = 11,69 Proc. Darnach ist das ätherschwefelsaure Ammoniak ein Ammoniumoxydsalz, analog dem Kalisalz zusammengesetzt, und wird durch die Formel $2\ddot{S} \ddot{A}e \ddot{N}H^4$ repräsentirt, seine procentische Zusammensetzung ist:

$$\begin{array}{r}
 \ddot{N}H^4 = 18,19 \quad \ddot{S} \ddot{N}H^4 = 46,07, \quad \ddot{N}H^3 = 11,95 \\
 2\ddot{S} = 55,76 \\
 \ddot{A}e = 26,05 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Aetherschwefelsaures Kali-Ammoniak.

In wässrigem Ammoniak löst sich das ätherschwefelsaure Kali unter grosser Kälteentwicklung auf. Wenn man die Flüssigkeit der Selbstverdunstung überlässt, so schiefst eine Salzmasse an, welche sich bei näherer Untersuchung als *reines ätherschwefelsaures Kali* zu erkennen giebt, ohne dass es möglich wäre, die geringste Spur von Ammoniak darin zu entdecken. Es wurden nun 7 Theile ätherschwefelsaures Kali und 6 Theile ätherschwefelsaures Ammoniak (fast die Verhältnisse der Atomgewichte) vermischt, aufgelöst und der Selbstverdunstung überlassen. Es schoss aus der Flüssigkeit ein Salz an, welches beim Glühen schwefelsaures Kali hinterliess, und bei Behandlung mit kaustischem Kali Ammoniak entwickelte, sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löste, und im Vacuum über Schwefelsäure nichts am Gewicht verlor. 1,089 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,401 Grm. schwefelsaures Kali, dies sind 36,8 Procent, wornach die Zusammensetzung folgt:

	Berechnet.	Gefunden.
Aetherschweifelsaures Kali	69,63	69,52
Aetherschweifelsaures Ammoniak	30,37	30,32
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,84.



Es enthalten diese 69,63 Theile ätherschwefelsaures Kali 36,87 Proc. schwefelsaures Kali. Beim Erhitzen bis zu 120° C. entwickelt sich, aufser den gewöhnlichen Zersetzungsproducten, *Cyanwasserstoff*.

Aetherschweifelsaures Lithion.

Durch Zerlegung des schwefelsauren Lithions mit ätherschwefelsaurem Baryt erhält man das ätherschwefelsaure Lithion, dessen Auflösung ungemein schwer krystallisirt. Ist sie verdünnt, so kann sie ohne Nachtheil gekocht werden; versucht man es aber, sie durch Wärme zu krystallisiren, so zersetzt sie sich. Im luftleeren Raum oder unter der Evaporationsglocke über Schwefelsäure abgedampft, erhält man das ätherschwefelsaure Lithion in schönen grossen, wasserklaren Krystallen, welche an der Luft sehr schnell zerfliessen, in Alkohol sehr leicht, nicht in Aether löslich sind. 2,314 Grm. des krystallisirten, zwischen Fließpapier sorgfältig getrockneten Salzes verloren im luftleeren Raume über Schwefelsäure 0,278 Grm. = 12 Proc. 1,5785 Grm. zwischen Fließpapier getrocknet, hinterliessen nach dem Glühen im Platintiegel, wobei das Salz sich sehr stark aufbläht, 0,568 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 36 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{r} \text{L} = 9,62 \quad \ddot{\text{S}} \text{L} = 36,33 \\ 2\ddot{\text{S}} = 53,43 \\ \ddot{\text{Ae}} = 24,96 \\ 2\text{H} = 11,99 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Es liefert, durch eine höhere Temperatur zerlegt, fast dieselben Producte wie die Kali- und Natronverbindung.

Ich habe mich vergeblich bemüht, Doppelsalze mit dieser Verbindung hervorzubringen.

Von dem trocknen Salze wurde 1,23 Grm. im Platintiegel geglüht, welche 0,511 Grm. schwefelsaures Lithion zurückliessen, = 41,6 Proc. Auf dieselbe Weise gaben 1,063 Grm. des Salzes 0,4401 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 41,40 Proc. Darnach besteht dieses Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{L} & = & 10,92 \quad \text{S L} = 41,28 \\
 2\text{S} & = & 60,72 \\
 \text{Ae} & = & 28,36 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Aetherschweifelsaurer Baryt.

Diese Verbindung ist, wie schon oben angeführt wurde, unter allen ätherschwefelsauren Salzen die bekannteste; es soll daher nur erwähnt werden, was von den früheren Angaben abweicht, und was dazu dienen kann, unsere Kenntniss hierüber zu erweitern.

Die vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystalle, welche Tafeln bilden, die zum zwei- und -zweigliedrigen Systeme gehören, sind in Wasser sehr leicht löslich. 100 Theile lösen davon bei 17° 108,5 Theile des Salzes auf. In kaltem wasserfreien Alkohol ist es ganz unlöslich. Kochender Alkohol entzieht ihm einen Theil seines Krystallwassers, löst ein wenig davon auf, und bildet beim Erkalten ein Alkoholat.

Nach den zahlreichen Analysen, denen dieses Salz von verschiedenen Chemikern unterworfen ist, und die auch meist mit einander übereinstimmen, besteht es im krystallisirten Zustande aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ba} & = & 36,08 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ba} = 54,97 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 37,79 \\
 \text{Äe} & = & 17,65 \\
 2\text{H} & = & 8,48 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Das eine Atom Wasser kann man durch Kochen mit absolutem Alkohol entfernen. Von dem Salz, welches anhaltend damit gekocht war, und dessen Auflösung eine Barytlösung nicht trübte, hinterließen beim Glühen 1,9245 Grm., 1,081 Grm., = 56,7 Proc. schwefelsauren Baryt. Aus der Formel:



folgt ein Gehalt an schwefelsaurem Baryt von 57,01 Proc. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure kann man die beiden Atome Krystallwasser sehr leicht entfernen, und das wasserfreie Salz bietet dann die Zusammensetzung dar:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ba} & = & 39,42 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ba} = 60,07 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 41,29 \\
 \text{Äe} & = & 19,29 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Setzt man das Salz einer Temperatur von 50° bis 55° aus, in einem ähnlichen Apparat, wie ich es bei dem Natronsalze angeführt habe, und behandelt es auf eine ganz ähnliche Weise, so kann das Wasser ebenfalls vollständig entfernt werden, ohne daß die Auflösung des Salzes auf freie Schwefelsäure reagirte, und ohne daß es einen Verlust im Vacuum über Schwefelsäure noch erlitt. Steigert man die Hitze bis auf 100° bis 110°, so bilden sich Weinöl, Alkohol, brennbare Gase und die gewöhnlichen Producte. Gay-Lussac und L. Gmelin geben auch Essigäther an, was ich aus eigener Erfahrung weder bestätigen noch verneinen kann.

Der ätherschwefelsaure Baryt bildet mit den alkalischen Salzen dieser Säure keine Doppelsalze.

Aetherschwefelsaurer Strontian.

Ziemlich ähnlich dem eben beschriebenen Salze verhält sich der ätherschwefelsaure Strontian. In Wasser ist er sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Auflösung, die auch in sehr verdünntem Zustande durch Kochen zersetzt wird, indem sich schwefelsaure Strontianerde ausscheidet und Alkohol entweicht, schießt mit Hülfe ganz gelinder Wärme, am besten durch Selbstverdunstung, das Salz in schönen großen Krystallen an, die kein Krystallwasser enthalten. Durch Glühen des Salzes kann man seinen Gehalt an schwefelsaurer Strontianerde nicht ermitteln. Das eine Mal erhielt ich 53,04 Proc., das andere Mal 52,2 Proc., und stets noch der Rückstand sehr hepatisch, war also offenbar durch die ausgeschiedene Kohle zu Schwefelstrontium theilweise reducirt. Es wurden daher 1,259 Grm. des zwischen Fließpapier stark ausgepressten Salzes mit Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit mit Spiritus erhitzt, und die schwefelsaure Strontianerde bestimmt. Es wurden auf diese Weise 0,702 Grm. erhalten, = 54,1 Proc. Darnach besteht das Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Sr} & = & 30,56 \quad \text{S Sr} \quad 54,23 \\
 2\text{S} & = & 47,33 \\
 \text{Ac} & = & 22,11 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Die Zersetzungserscheinungen durch Wärme weichen im Wesentlichen nicht von den bei dem Barytsalze angeführten ab.

Aetherschwefelsaurer Kalk.

Man erhält dieses Salz fast immer in Schuppen, ähnlich dem chloresäuren Kali, und es ist sehr schwierig, es in schönen bestimmbaren Krystallen zu gewinnen. Diese sind farblos, durchsichtig, gypshart, sehr vollkommen blättrig nach einer Tafelfläche, welche Perlenmutterglanz zeigt. Es sind längliche Tafeln von 4- und 8seitiger Form. Nach den von mir angestellten Analysen ¹⁾ besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ca} & = & 17,35 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Ca} = 41,78 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 48,86 \\
 \text{Ae} & = & 22,82 \\
 2\text{H} & = & 10,97 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ca} & = & 19,49 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Ca} = 46,93 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 54,88 \\
 \text{Ae} & = & 25,63 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Sérullas hatte bei einer Zerlegung des wasserfreien Salzes ganz ähnliche Werthe erhalten, nämlich:

$$\begin{array}{rcl}
 \ddot{\text{S}} \text{ Ca} & = & 45,05 \\
 \ddot{\text{S}} & = & 28,40 \\
 \text{A} & = & 26,55 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz 11 Proc. Wasser; man kann ihm dasselbe auch durch Chlorcalcium entziehen, wenn diess frisch geschmolzen angewandt wird. Bis zu einer Temperatur von 80° C.

1) Annalen, Bd. XXXII S. 546.

erhitzt, verliert das krystallisirte Salz sein Wasser, und kann dann bis zu 100° C. erwärmt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Geschmolzen kann es nicht werden.

Wenn man das krystallisirte Salz sehr vorsichtig in einer Retorte, am besten anfangs im Wasserbade, erwärmt, so erhält man bei 80° C. Wasser, welches von keinem andern Producte begleitet wird, so lange man die Temperatur unter 100° C. hält. Steigert man die Hitze bis auf 110° C., so erscheint *ganz reiner Aether*, dem erst später Weinöl und die übrigen Destillationsproducte dieser Salze beigemischt sind. Leitet man die Destillation recht vorsichtig, so ist man im Stande den Rückstand ganz frei von Kohle zu erhalten. Anders verhält es sich, wenn man gleich zu Anfang starke Hitze giebt; man erhält dann Producte, welche schon von Sérullas beschrieben sind, und unter denen das Weinöl die Hauptrolle spielt.

Dieser Versuch ist nicht ohne Wichtigkeit für die Ansicht über die Constitution der Aetherschwefelsäure. Wenn auch nicht dadurch ausgesprochen ist, daß sich der Aether schon als solcher in der Säure befände, so darf man doch gewiß die Annahme, daß der Alkohol hierbei in Betracht komme, nicht mit Unrecht zurückweisen.

Der ätherschwefelsaure Kalk ist sehr leicht in Wasser löslich. Bei 8° C. reicht schon sein eigenes Gewicht hin ihn aufzulösen, bei 17° nehmen 100 Theile Wasser 124,7 Theile des Salzes auf, und bei 30° 158 Theile, bei 100° fast jedes Verhältniß. Mit Alkohol behandelt, verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser, und löst sich dann darin auf, wiewohl nicht so leicht als im Wasser; in Aether ist es unauflöslich und nimmt dessen zufällig beigemishtes Wasser auf; Aether fällt die alkoholische Auflösung. Das Salz ist sehr luftbeständig, und kann lange Zeit aufbewahrt werden, ohne eine Zersetzung

zu erleiden. Ich besitze ätherschwefelsauren Kalk, der noch von Sérullas herrührt, den ich der Gefälligkeit des Hrn. Prof. Magnus verdanke, und der mindestens 8 Jahre alt ist; es befindet sich derselbe in vollkommen unzersetztem Zustande.

Wenn man krystallisirten ätherschwefelsauren Kalk (5 Th.) mit ganz concentrirter Essigsäure (1 Th.) destillirt, so erhält man Essigäther. Wendet man Ameisensäure an, so bekommt man Ameisenäther. Diesen Versuch, den Liebig anführt ¹⁾, habe ich erweitert, indem ich dieser Säure die Oxalsäure und Bernsteinsäure substituirt, in der Hoffnung, hierin ein bequemes Mittel aufzufinden, die Verbindungen dieser Säuren mit dem Aether darzustellen. Indefs war die Ausbeute davon so unbedeutend, obgleich der Versuch in ziemlich großem Maafsstabe angestellt war, dafs sie eben hinreichte, um eine unzweifelhafte Prüfung über die Anwesenheit dieser Verbindungen zu gestatten. Vielleicht hindert die fre werdende Schwefelsäure die Bildung dieser neuen Producte, indem sie zerstörend auf die Säuren derselben einwirkt, was bei der Essigsäure nicht der Fall ist. Mischt man ätherschwefelsauren Kalk mit ätherschwefelsaurem Natron, so erhält man ein nadelförmiges, seidenglänzendes Salz, das ungefähr zur Hälfte aus jedem der beiden Salze besteht. — Wird ätherschwefelsaurer Kalk mit naphthalinschwefelsaurem Kalk vermischt, so krystallisirt dieser ganz rein aus der Auflösung heraus, während der ätherschwefelsaure darin zurückbleibt.

Aetherschwefelsaure Magnesia.

Dieses Salz wird sehr leicht durch Zersetzung des ätherschwefelsauren Baryts oder (doch nicht so gut) des Kalks mittelst schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Tafeln und vierseitigen Pris-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 31. — Liebig und Pogendorff, Handwörterbuch, Bd. I S. 130.

men, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Kochender Alkohol entzieht den Krystallen das gebundene Wasser. Bis zu einer Temperatur von 60° bis 70° C. im Wasserbade erhitzt, verliert das Salz, wenn es nicht zu lange dieser Temperatur ausgesetzt ist, kein Wasser. 2,536 Grm. des auf diese Weise getrockneten Salzes hinterließen nach anhaltendem Glühen 0,898 schwefelsaure Magnesia, entsprechend 35,05 Proc. Steigert man die Hitze bis auf 80° C., so giebt das Salz einen Theil des Wassers ab, und zwar 2 Atome, denn 3,2085 Grm., welche eine Zeit lang bei dieser Temperatur sich im Wasserbade befanden, hinterließen 1,2745 Grm. schwefelsaure Magnesia, das sind 39,72 Proc. Einen gleichen Verlust an Wasser erleidet das Salz, wenn es auf einige Zeit, etwa 72 Stunden, sich im Vacuum über Schwefelsäure befindet, 1,6685 Grm. des krystallisirten Salzes verloren während dieser Zeit 0,1665 Grm.; dies sind 9,98 Proc. Läßt man indessen das Salz längere Zeit im Vacuum, sechs bis acht Wochen, so verliert es noch zwei Atome, ohne eine wesentliche Zersetzung erlitten zu haben, was man leicht ersehen kann, indem die Lösung des Salzes nicht durch eine Barytlösung getrübt, und durch Umkrystallisiren das gewöhnliche Salz wieder erhalten wird. 1,3455 Grm. des Salzes, welches sich 8 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure befunden hatte, hinterließen nach heftigem Glühen 0,5935 Grm. schwefelsaure Magnesia, gleich 44,11 Proc. Diese letzten zwei Atome Wasser, welche auf diese Weise entfernt werden können, verliert das Salz auch bei einer Temperatur von 90° C. 1,6015 Grm. des Salzes, das sich längere Zeit im Wasserbade bei dieser Wärme befunden hatte, hinterließ nach dem Glühen 0,703 Grm. schwefelsaure Magnesia, entsprechend 43,89 Proc.

Nach diesen Versuchen besteht das Salz im wasserfreien Zustande aus:

$$\begin{array}{rcl} \text{Mg} & = & 14,94 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Mg} = 43,93 \\ 2\ddot{\text{S}} & = & 57,98 \\ \text{Ae} & = & 27,08 \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Mit zwei Atomen Wasser, bei 75° — 80° C. getrocknet:

$$\begin{array}{rcl} \text{Mg} & = & 13,22 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Mg} = 38,87 \\ 2\ddot{\text{S}} & = & 51,30 \\ \text{Ae} & = & 23,97 \\ 2\text{H} & = & 11,51 \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

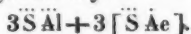
und im krystallisirten Zustande mit 4 At. Wasser:

$$\begin{array}{rcl} \text{Mg} & = & 11,87 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Mg} = 34,87 \\ 2\ddot{\text{S}} & = & 46,00 \\ \text{Ae} & = & 21,48 \\ 4\text{H} & = & 20,65 \quad 2\text{H} = 10,37 \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Aetherschweifelsaure Thonerde.

Es ist sehr schwierig, dieses Salz krystallisirt zu erhalten; es zersetzt sich sowohl beim Abdampfen bei äußerst gelinder Wärme, als auch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, obgleich man es auf letztere Weise noch am leichtesten erhalten kann, und zwar ähnlich einer gummigen Masse, welche mit geringen Spuren von Krystallisation eintrocknet. Wenn dieses Salz als octaëdrisch krystallisirend beschrieben ist, so zweifle ich nicht, daß eine Beimengung von Ammoniak oder Kali diese Form hervorgerufen hat. Das Salz wird feucht, zerfließt

an der Luft und ist in Alkohol auflöslich. Die Versuche über die Zusammensetzung des Salzes waren wegen der Ureinheit des Materials nicht entscheidend, doch glaube ich mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen zu können, daß das wasserfreie Salz nach folgender Formel zusammengesetzt sey:



Aetherschwefelsaures Manganoxydul.

Diese Verbindung krystallisirt in morgenrothen Tafeln, ist sehr luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, welcher die alkoholische Solution fällt. Es enthält, wie das Magnesiasalz, 4 Atome Krystallwasser, die es mit großer Hartnäckigkeit zurückhält, und die es im vollkommenen Vacuum über ganz concentrirter Schwefelsäure erst nach 8 bis 10 Wochen vollständig verliert, bei einer durchschnittlichen Temperatur von 16° bis 18° R. 2,2375 Grm. verloren auf diese Weise 0,439 Grm. = 19,6 Proc. Ferner gaben 1,342 Grm. des krystallisirten Salzes durch kohlen saures Kali gefällt 0,255 Grm. Manganoxydul = 19 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{r} \text{Mn} = 18,84 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Mn} = 40,02 \\ 2\ddot{\text{S}} = 42,36 \\ \text{Ae} = 19,79 \\ 4\text{H} = 19,01 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

und das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{r} \text{Mn} = 23,27 \quad \text{S Mn} = 49,42 \\ 2\ddot{\text{S}} = 52,30 \\ \text{Ae} = 24,43 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Aetherschweifelsaures Eisenoxydul.

Löst man reine Eisenfeilspäne in wässriger Aetherschweifelsäure auf, so bildet sich unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung ätherschweifelsaures Eisenoxydul, welches aus der concentrirten Auflösung herauskrystallisirt, in Form grünlicher vierseitiger Prismen, die sich leicht an der Luft zersetzen, Krystallwasser enthalten, leicht in Wasser und Alkohol auflöslich sind, nicht von Aether gelöst werden. Durch Hinzufügen von Eisenoxydulhydrat nimmt das Salz nicht mehr Basis auf.

Aetherschweifelsaures Eisenoxyd.

Man erhält dieses Salz durch Auflösung des Eisenoxydhydrats in freier Aetherschweifelsäure, oder Fällung des schwefelsauren Oxyds durch ätherschweifelsauren Baryt. Es krystallisirt sehr schwierig in gelben Tafeln, die Krystallwasser enthalten, zerfließt und zersetzt sich sehr leicht an der Luft, löst sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, und ist wahrscheinlich dem Thonerdesalz analog zusammengesetzt.

Aetherschweifelsaures Kupferoxyd.

Durch Fällung des Baryt- oder Kalksalzes mittelst schwefelsauren Kupferoxyds, oder durch Auflösen von kohlsaurem oder reinem Kupferoxyd in freier Aetherschweifelsäure erhält man das Salz in schönen, grossen, blauen, achtseitigen Tafeln, welche dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören. Sie sind luftbeständig, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, welcher das Salz aus der alkoholischen Lösung niederschlägt. Unter der Luftpumpe verliert das Salz nichts an Gewicht, wenn es nicht zu lange Zeit unter derselben gelassen wird. Nach 6 bis 8 Wochen nimmt man freilich eine Gewichtsabnahme wahr, zugleich aber bemerkt man auch die Entwicklung von Weinöl, und die Lösung des Salzes fällt jetzt Barytlösungen stark.

Bis zu 100° C. erhitzt, wird aus dem Salze kein Wasser entwickelt, und mit dem Erscheinen desselben, was bei einer wenig höheren Temperatur geschieht, geht auch schon eine vollständige Zersetzung des Salzes vor sich. Ich glaubte anfangs aus diesen Erscheinungen schliessen zu müssen, das Salz enthalte kein Krystallwasser.

Von dem unter der Luftpumpe getrockneten Salze, welches noch keine Spur von Zersetzung zeigte, wurden 2,031 Grm. durch kaustisches Kali gefällt; der geglähte Niederschlag betrug 0,4005 Grm., entsprechend 19,71 Proc. Bei einem zweiten Versuch gaben 1,115 Grm. 0,228 Grm. Oxyd, entsprechend 20,04 Proc. Diefs war indessen eine viel zu geringe Quantität für die im wasserfreien Salze enthaltene Oxydmenge, da dasselbe besteht aus:

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} & = & 25,31 \quad \text{S Cu} = 50,70 \\ 2\text{S} & = & 50,98 \\ \text{Ae} & = & 23,81 \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Ich unterwarf daher diese Verbindung der Elementaranalyse, welche ich einmal in Liebig's Apparat und ein anderes Mal in dem von Mitscherlich angegebenen unternahm.

Im ersten Versuche erhielt ich aus 1,253 Grm. des getrockneten Salzes 0,5255 Grm. Wasser und 0,575 Grm. Kohlensäure, und im zweiten Versuche aus 2,001 Grm. des Salzes 0,843 Grm. Wasser und 0,921 Grm. Kohlensäure.

Hr. Prof. Magnus hat mit diesem Salze ebenfalls eine Elementaranalyse angestellt, deren Resultate er die Güte hatte mir mitzutheilen. Er fand in 1,423 Grm. desselben 0,29375 Grm. Oxyd, entsprechend 20,647 Proc., und in 1,26825 Grm. des Salzes 0,5435 Grm. Wasser und 0,5945 Grm. Kohlensäure.

Aus

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Mengen an Wasserstoff und Kohlenstoff:

1,253 Gr. gab.	0,5255 Gr. \ddot{H}	0,575 Gr. \ddot{C}	= 4,66 Proc. H	12,69 Proc. C
2,001 - -	0,8430 - -	0,921 - -	= 4,68 - -	12,73 - -
1,26825 -	0,5435 - -	0,5945 - -	= 4,75 - -	12,96 - -

Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{r}
 \ddot{Cu} = 20,52 = \ddot{S} \ddot{Cu} = 41,26 \\
 2\ddot{S} = 41,48 \\
 \dot{Ac} = 19,38 \\
 4\dot{H} = 18,62 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Ich darf nicht unerwähnt lassen, daß die HH. Dumas und Boullay in ihrer Arbeit über den Schwefeläther ebenfalls diese Verbindung zerlegt haben ¹⁾; sie fanden darin:

Kupferoxyd	= 21,40
Unterschwefelsäure	= 38,98
Kohlenstoff	= 12,42
Wasserstoff	= 1,61
Wasser	= 25,59
	<hr/> 100,00

ein Resultat, das mit ihrer Berechnung sehr genau übereinstimmt, nach unserer Formel ausgedrückt, würde es folgendermaßen lauten:

$$\begin{array}{r}
 \ddot{Cu} = 21,40 \\
 \ddot{S} = 43,29 \\
 \dot{A} = 19,01 \\
 \dot{H} = 17,28 \\
 \hline
 100,98.
 \end{array}$$

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXVI p. 294.* — Diese Ann. Bd. XII S. 100.

Eine Verbindung dieses Salzes mit dem Ammoniak habe ich mich vergeblich bemüht darzustellen, wenn sie existirt, so ist es jedenfalls sehr schwierig, sie krystallisirt zu erhalten.

Aetherschwefelsaures Kobaltoxyd.

Aus seiner wässrigen Lösung schießt das ätherschwefelsaure Kobaltoxyd in schönen, großen, dunkelrothen Krystallen an, welche leicht in Wasser und Alkohol sich lösen, unlöslich in Aether sind, der die alkoholische Auflösung niederschlägt. Die Krystalle sind luftbeständig, enthalten Krystallwasser, welches sie bei einer Temperatur von 94° C. entweichen lassen, wie sie es auch theilweise im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. 2,8465 Grm. verloren auf diese Weise 0,27 Grm.; 1,7295 Grm. gaben 0,171 Grm. ab, 1,3765 Grm. verloren 0,133 Grm. Diefs sind durchschnittlich 9,5 Proc., entsprechend 2 Atomen Wasser. Durch Kali gefällt, wurden ungefähr 20 Proc. Kobaltoxyd erhalten.

Es war nicht möglich ein Doppelsalz dieser Verbindung mit dem Kalisalz hervorzubringen. Wurden beide Salze mit einander vermischt und aufgelöst, so schofs zuerst das Kobaltsalz ganz rein und in schönen großen Krystallen an, später folgte das Kalisalz, welches ungemein schwach roth gefärbt war.

Aetherschwefelsaures Nickeloxyd.

Ganz ähnlich dem eben beschriebenen Salze verhält sich das ätherschwefelsaure Nickeloxyd, welches in körnigen Krystallen von grüner, diesem Metalle eigenthümlichen Farbe aus der wässrigen Lösung erhalten wird. In Hinsicht auf Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether theilt es die Eigenschaften mit dem Kobaltsalz, eben so sein Verhalten in der Wärme und im Vacuum. Es verliert ebenfalls 2 Atome Krystallwasser.

Aetherschwefelsaures Zinkoxyd.

Man erhält dieses Salz in schönen, großen, wasserhellen Krystallen, welche Tafeln darstellen, die zu dem zwei-und-eingliedrigen Systeme gehören, sich, wie die meisten ätherschwefelsauren Metallsalze, leicht in Wasser und Alkohol lösen, nicht in Aether, der das Salz aus der alkoholischen Lösung fällt. Durch eine Temperatur von 50° bis 60° C. kann man das Krystallwasser vollständig entfernen, eben so im Vacuum über Schwefelsäure. Läßt man das Salz aber länger in dem luftleeren Raume, als erforderlich ist, ihm das Krystallwasser zu rauben, so bemerkt man eine fortwährende Gewichtsabnahme an demselben, es wird feucht und es entwickelt sich Aether. Zuletzt bleibt nur noch ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurück, und zwar geschieht dies bei einer Temperatur von 15° bis 20° C. Dieses Salz und das ätherschwefelsaure Kupferoxyd sind die einzigen Verbindungen der Aetherschwefelsäure, an denen ich diese Eigenschaft bemerkt habe.

Von dem krystallisirten Salze verloren 2,8902 Grm. im Vacuum 0,3187 Grm. Wasser = 11,03 Proc. Außerdem lieferten 3,205 Grm., durch kohlenensaures Kali gefällt und durch Glühen des Niederschlages, 0,727 Grm. Zinkoxyd = 22,68 Proc. und 1,619 Grm. auf dieselbe Weise 0,361 Grm. = 22,29 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Zn} & = & 22,89 \quad \ddot{\text{S}} \text{Zn} = 45,68 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 45,59 \\
 \text{Ae} & = & 21,29 \\
 2\text{H} & = & 10,23 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie Salz aus:

$$\begin{array}{r}
 \text{Zn} = 25,49 \quad \text{S Zn} = 50,89 \\
 2\text{S} = 50,79 \\
 \text{Ac} = 23,72 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Ich habe mich bemüht, ein Salz darzustellen, das eine gröfsere Quantität an Basis enthielte, als das beschriebene, indem ich die freie Säure mit Zinkoxydhydrat sättigte, dieses Salz mit Zinkoxydhydrat digerirte, indefs vergeblich; stets erhielt ich ein Salz, welches die angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung besafs.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man granulirtes Zink in Aetherschwefelsäure auflöst, was unter Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Fällt man dieses Salz mit Ammoniak, kocht die Flüssigkeit, die verdünnt seyn mufs, zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, und filtrirt sie vom entstandenen Niederschlage ab, so erhält man ein Salz, welches Ammoniak und Zinkoxyd enthält. Aetherschwefelsaures Ammoniak mit Zink gekocht, löst von demselben sehr wenig auf.

Aetherschwefelsaures Cadmiumoxyd.

Dieses Salz stellt lange, wasserklare, prismatische Krystalle dar, welche in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol sind, so dafs dieser letztere ein bequemes Mittel ist, wie auch bei dem ätherschwefelsauren Zinkoxyd, eine zufällige Beimengung von schwefelsaurem Salze zu entfernen. Eben so wie das Zinksalz verliert es im Vacuum 2 Atome Wasser, ohne die Eigenschaft zu besitzen, durch ein längeres Verweilen darin vollständig zersetzt zu werden.

Aetherschwefelsaures Uranoxydul.

Durch Fällung des ätherschwefelsauren Baryts, mittelst schwefelsauren Uranoxyduls dargestellt, krystallisirte

dieses Salz sehr schwierig, indem fast die ganze, grünlichgelbe Masse blumenkohlähnlich efflorescirte. Es enthält Krystallwaasser, löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, und nicht in Aether; durch Kochen wird es leicht zersetzt. An der Luft zerfließt es.

Aetherschweifelsaures Uranoxyd.

Dieses Salz wurde durch Auflösen des Oxydhydrats in Aetherschweifelsäure erhalten. Es trocknete zu einer gelben Salzkruste ein, zersetzte sich bei einer Temperatur von 60° bis 70° , nachdem es Wasser abgegeben hatte. Gegen Wasser, Alkohol und Aether verhält es sich dem Oxydulsalze ähnlich.

Aetherschweifelsaures Quecksilberoxyd.

Löst man Quecksilberoxyd in Aetherschweifelsäure auf, so erhält man beim Abdampfen eine gelbliche Salzmasse, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zersetzt und Krystallwasser zu enthalten scheint. An der Luft zerfließt es sehr schnell, kann daher nur unter der Evaporationsglocke zum Krystallisiren gebracht werden. Es ist in Wasser und Alkohol auflöslich.

Aetherschweifelsaures Bleioxyd.

a) Das neutrale Salz.

Wenn man freie Aetherschweifelsäure, oder ihr Gemisch mit Schwefelsäure, mit kohlensaurem Bleioxyde sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher beim vorsichtigen Abdampfen, am besten wenn man sie der Selbstverdunstung überläßt, sehr schöne, grofse, wasserhelle, tafelfartige Krystalle anschiefsen, welche der zwei-und-zweigliedrigen Form anzugehören scheinen. Sie sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, unauflöslich in Aether, welcher das Salz aus der alkoholischen Lösung fällt. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser, das man ihm durch Einwirkung der

Wärme nicht entziehen kann, ohne dadurch zugleich eine vollständige Zersetzung der Verbindung herbeizuführen. Wird es einer Temperatur von 80° C. ausgesetzt, so entweicht zuerst Wasser, dann folgen bei allmählig steigender Hitze verschiedene Producte, unter denen man namentlich Aether, schweres Weinöl, zuletzt eine große Menge schweflichter Säure und endlich etwas Schwefelsäure bemerkt. Aether allein aus diesem Salze durch Destillation zu erhalten, wie bei dem Kalksalze, selbst wenn das wasserfreie Salz angewendet wurde, gelang niemals, hingegen scheint man aus dieser Verbindung am leichtesten die größte Menge von Weinöl zu erhalten, namentlich bei Anwendung des wasserfreien Salzes und einer gleich anfangs erhöhten Temperatur, freilich stets von vielem Alkohol begleitet. Ich habe mir auf diesem Wege und aus dem basischen Salze das meiste Weinöl, behufs einer Untersuchung über diese fragliche Verbindung, verschafft. Das Salz zersetzt sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur, und kann selbst nicht in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Ich habe ätherschwefelsaures Bleioxyd mit der größten Vorsicht vor dem Luftzutritt geschützt, aber schon nach Verlauf eines halben Jahres, und gewiß schon früher, fand ich keine Spur eines auflöslichen Salzes darin, sondern nur schwefelsaures Bleioxyd, Schwefelsäure und sehr wenig Weinöl, so daß man dasselbe kaum entdecken konnte; hingegen zeigte sich ein so starker Geruch nach Aether, daß ohne Zweifel dieser entweder als solcher entweicht, oder das Weinöl in diesen und in Schwefelsäure zerfällt. Von dieser Zersetzung, die so schnell eintritt, rührt auch der sehr angenehme Geruch her, den stets dieses Salz an sich führt.

Es wurden durchaus wasserhelle Krystalle dieses Salzes zerrieben, zwischen Fließpapier wiederholt und stark ausgepresst, und in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Es verloren dabei 3,0761 Grm. an Ge-

wicht 0,2446 Grm., entsprechend 7,95 Proc. Außerdem lieferten 6,0207 Grm. des wasserfreien Salzes, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, 3,15 Grm. Schwefelblei; dies entspricht 48,797 Proc. Bleioxyd, und 5,078 Grm. des wasserfreien Salzes gaben, durch oxalsaures Ammoniak gefällt und durch Glühen des Niederschlags, 2,4814 Grm. Bleioxyd = 47,88 Proc.

Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Pb} & = & 45,13 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Pb} = 61,35 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 32,44 \\
 \text{Ac} & = & 15,15 \\
 2\text{H} & = & 7,28 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Pb} & = & 48,67 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Pb} = 66,18 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 34,99 \\
 \text{Ac} & = & 16,34 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Setzt man zu der Auflösung des Bleisalzes Ammoniak im Ueberschufs, so fällt ein gelber Niederschlag von Bleioxyd zu Boden, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält freies Ammoniak und Bleioxyd. In dem Maafse, als das Ammoniak entweicht, fällt auch Bleioxyd zu Boden. Dampft man die Masse vorsichtig ab und zieht den Rückstand mit Wasser auf, so krystallisirt die Flüssigkeit in Schuppen, dem margarinsauren Kali ähnlich, welche Ammoniak und Bleioxyd enthalten.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd.

b) Basisches.

Digerirt man das eben beschriebene Salz anhaltend mit Bleioxydhydrat, so verschwindet nach einiger Zeit

die saure Reaction, welche dasselbe auf das Lackmuspigment ausübt. Die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, die neutral gegen Pflanzenfarben reagirt und durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, trocknet stets zu einer festen, zusammenhängenden Masse ein, die nicht die geringste krystallinische Structur zeigt, sich leicht in Wasser und Alkohol löst, nicht in Aether, dem sie das Wasser, welches er zufällig enthält, entzieht. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man freie Aetherschwefelsäure mit Bleioxydhydrat sättigt. Beim Abdampfen wird die Flüssigkeit zuweilen braun; man kann diese Färbung indessen leicht durch Kochen mit thierischer Kohle entfernen. Wird die Auflösung des Salzes der Luft ausgesetzt, so bedeckt sie sich sehr bald mit einer Kruste von kohlen saurem Bleioxyd, welche nach einiger Zeit zu Boden fällt und sich von Neuem wieder bildet, so lange, bis das Salz in die zuvor beschriebene Verbindung umgewandelt ist. Man kann diese Umänderung schneller bewerkstelligen, wenn man einen Strom von kohlen saurem Gase durch die Flüssigkeit leitet; die Hälfte des darin enthaltenen Bleioxyds fällt dabei mit der Kohlensäure verbunden nieder. Diese Verbindung ist sehr viel beständiger als die neutrale. Ich bewahre schon seit mehren Jahren von diesem Salze auf, und es ist eben so gut wie es früher war. Man muß es nur vor dem Zutritt der Kohlensäure schützen. Bei der Destillation fallen die Producte, welche von der Anwesenheit der Schwefelsäure herrühren, ganz fort, und es erscheint, wenn man die Operation gut leitet, fast nur Alkohol und Weinöl. Aether wird nicht erhalten, wenigstens nicht in dem Maasse, daß man ihn mit Sicherheit nachweisen könnte. Dieses Salz eignet sich vielleicht noch besser zur Darstellung des Weinöls als das vorhergehende, und scheint überhaupt nicht ohne Wichtigkeit für diesen Körper zu seyn, worüber ich an einem andern Orte ausführlicher sprechen werde. — Un-

ter der Luftpumpe verliert dieses Salz kein Wasser. 6,8545 Grm. desselben wurden durch oxalsaures Ammoniak gefällt und gaben 4,423 Grm. Bleioxyd = 64,67 Proc. Darnach besteht das Salz aus:

$$2\text{Pb} = 65,47$$

$$2\ddot{\text{S}} = 23,53$$

$$\text{Ae} = 11,00$$

$$100,00.$$

Da man das ätherschwefelsaure Kali und Silberoxyd als neutrale Verbindungen ansehen muß, so kann man das zuerst beschriebene Salz ebenfalls nur als solches betrachten, und nicht, wie Dumas und Boullay, als ein saures; darnach wäre dies ein basisches Salz. Die Differenz, welche zwischen meinen Analysen und denen der französischen Chemiker in Betreff des ersten Salzes besteht, vermag ich nicht zu erklären. — Behandelt man das neutrale Bleisalz, anstatt mit Bleioxyd, mit frisch gefälltem Schwefelblei, so bildet sich eine Mercaptanverbindung.

Aetherschwefelsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wurde erhalten, indem freie Aetherschwefelsäure mit überschüssigem Silberoxyd digerirt wurde. Dieses wurde leicht aufgelöst und lieferte beim Abdampfen kleine glänzende Krystallschuppen, die sich in Alkohol auflösen. Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber dasselbe nicht unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, erleiden wenigstens innerhalb 48 Stunden daselbst keinen Verlust. Von dem unter der Luftpumpe getrockneten Salze wurden 3,312 Grm. in Wasser gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der geschmolzene Niederschlag betrug 1,997 Grm.; entsprechend 1,504 Grm. Silberoxyd. Diefs sind 45,42 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \dot{\text{A}}\text{g} & = & 46,13 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{A}}\text{g} = 62,05 \\
 2 \ddot{\text{S}} & = & 31,84 \\
 \dot{\text{A}}\text{e} & = & 14,88 \\
 2 \dot{\text{H}} & = & 7,15 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \dot{\text{A}}\text{g} & = & 49,68 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{A}}\text{g} = 66,83 \\
 2 \ddot{\text{S}} & = & 34,30 \\
 \dot{\text{A}}\text{e} & = & 16,02 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Ich habe anfänglich geglaubt, durch Anwendung des kohlensauren Oxyds, statt des reinen Silberoxyds, eine andere Verbindung hervorrufen zu können, doch vergeblich, stets erhielt ich ein Salz, welches gleiche Eigenschaften mit dem erwähnten besaß, und welches 46 Proc. Silberoxyd enthielt.

Es ist bemerkenswerth, daß dieses Salz nicht im wasserfreien Zustande erhalten werden kann, denn auch durch eine erhöhte Temperatur kann das Wasser nicht abgeschieden werden, ohne daß das Salz eine vollständige Zersetzung erlitte. Man ist so gewohnt bei der Elementaranalyse organischer Säuren hiezu das Silbersalz zu benutzen, da es am wenigsten Zweifel über die Sättigungscapacität der Säure gestattet, so daß man leicht auch für die Aetherschwefelsäure diese Verbindung hätte wählen können, woraus natürlich wesentliche Nachtheile entstanden seyn würden. Auch wird nicht selten das Kupfersalz für Untersuchungen der Art gewählt, doch haben wir gesehen, daß auch dieses bei der Aetherschwefelsäure ein ganz unrichtiges Resultat gegeben haben würde.

Aus einer Vergleichung der Zusammensetzung und des verschiedenartigen Verhaltens der ätherschwefelsauren Salze leuchtet es überhaupt ein, daß man am be-

sten verfährt, eine gröfsere Anzahl von Salzen zu studiren, und diese aus den verschiedenen Klassen der Metalloxyde zu wählen.

VII. *Chemische Untersuchung des Bergholzes von Sterzing in Tyrol; von M. C. J. Thaulow aus Christiania.*

Das Bergholz von Sterzing¹⁾ ist schon seit langer Zeit bekannt, ohne dafs es einer chemischen Untersuchung unterworfen wäre. Es ist bisher stets mit dem Asbeste vereinigt, und nur als eine besondere Art betrachtet worden¹⁾. Die Untersuchungen aber, die ich damit angestellt habe, und die in dem Folgenden mitgetheilt werden sollen, zeigen, dafs das Bergholz oder der sogenannte Holzasbest ein vom Asbest ganz verschiedenes Mineral ist.

Das Mineral zu den Analysen, die ich im Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose anstellte, wurde mir von dem Hrn. Prof. G. Rose gütigst mitgetheilt.

Bei der qualitativen Untersuchung zeigte das Mineral einen ziemlich bedeutenden Gehalt an chemisch gebundenem Wasser. Durch's Glühen bekam das holzbraun gefärbte Mineral eine mehr röthliche Farbe, und nahm, nachdem alles Wasser ausgetrieben, etwas, aber doch sehr unbedeutend, an Gewicht zu. Wurde das nicht geglühte Mineral in einer kleinen wohl verschlossenen Flasche mit Salzsäure digerirt, so wurde Magnesia, Eisenoxyd und ein wenig Eisenoxydul aufgelöst, während in dem geglühten keine Spur von Eisenoxydul zu finden war. Die Menge des Eisenoxyduls in dem nicht

1) Vergleiche Handbuch der Mineralogie von Hoffmann, fortgesetzt von Breithaupt, Th. II, Abth. II, S. 291.

geglühten Mineral war aber sehr geringe, und die Gegenwart desselben durch kein anderes Reagenz als durch Kalium-Eisencyanid nachzuweisen. Das geglühte Mineral liefs sich schwierig, das nicht geglühte aber ziemlich leicht durch Salzsäure aufschliessen. Hierbei zeigte sich aber die merkwürdige Erscheinung, dafs die zurückbleibende Kieselsäure völlig die Form der angewandten Stücke behält, mehr als dies bei irgend einem anderen, durch Salzsäure aufschliessbaren Minerale der Fall ist. Wegen der Weichheit und Elasticität der Fasern liefs sich nämlich die Probe nicht gepulvert anwenden, sondern die langen Fasern musten mit den Fingern zerrissen und so in kleinen Stücken mit Salzsäure digerirt werden. Diese bleiben alsdann, nach längerer Einwirkung der Salzsäure, in einem etwas aufgequollenen Zustande zurück. Mit Soda vor dem Löthrohr geschmolzen, gab die ausgewaschene und geglühte Kieselsäure ein klares farbloses Glas. Mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen und auf die gewöhnliche Weise der Analyse unterworfen, wurden in der Kieselsäure nur fast unwägbare Spuren von Thonerde und Kalk gefunden.

Die quantitative Zusammensetzung des Bergholzes wurde auf folgende Weise ermittelt. Das chemisch gebundene Wasser wurde durch Glühen des getrockneten Minerals bestimmt. Die genaue Bestimmung des Wassers hatte aber Schwierigkeit, theils wegen der hygroskopischen Beschaffenheit des Minerals, theils weil beim Glühen, nach dem Fortgang des Wassers, eine Gewichtszunahme stattfand (wahrscheinlich durch Oxydation des beigemengten Eisenoxyduls). 2,693 Grm. Mineral gaben nach dem Trocknen und Glühen 2,197 Grm. = 18,418 Proc, von welchen 8,06 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit waren, die das Mineral schon beim Trocknen verlor. Die fernere Analyse geschah nur durch Aufschliessen mittelst Salzsäure. 2,47 Grm. des getrockneten, aber nicht geglühten Minerals wurden in dünnen Blättchen von 2 bis

3 Linien Größe mit Salzsäure auf der Sandkapselle digerirt. Die Blättchen hatten nach zweitägigem Digeriren noch immer die Form, ließen sich aber mit dem Glasstabe der Länge nach in parallele Faden trennen. Die nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen gewogene Kieselsäure betrug 1,367 Grm. Die erhaltene Kieselsäure wurde auf die oben angeführte Weise auf ihre Reinheit geprüft.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten salzsauren Flüssigkeit, welche also vorzugsweise Eisenoxyd und Magnesia enthielt, wurde durch Ammoniak das Eisenoxyd niedergeschlagen und sogleich filtrirt; alsdann wurde zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Oxalsäure gesetzt, wodurch ein wenig Kalk niedergeschlagen wurde. Der erhaltene oxalsaure Kalk wurde durch schwaches Glühen in kohleisäuren Kalk verwandelt, und hieraus die Menge des Kalks berechnet. Das Eisenoxyd, welches zuerst durch Ammoniak gefällt war, wurde nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure aufgelöst und mit überschüssigem kaustischen Kali in einer Platinschale gekocht; alsdann aus der alkalischen Auflösung auf die gewöhnliche Weise etwas Thonerde geschieden. Das Eisenoxyd wurde nochmals in Salzsäure aufgelöst, und aus der mit Ammoniak neutralisirten Auflösung durch bernsteinsaures Ammoniak als bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen; dieses wurde nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in reines Eisenoxyd verwandelt, dessen Gewicht 0,483 Grm. betrug. Die Auflösung, aus welcher das Eisenoxyd zum dritten Male niedergeschlagen war, enthielt etwas Magnesia, welche durch Ammoniak und phosphorsaures Natron als phosphorsaures Ammoniak gefällt, und auf die gewöhnliche Weise als phosphorsanre Magnesia bestimmt wurde. Hieraus wurde Magnesia berechnet 0,0025 Grm. Bei dem ersten Fällen des Eisenoxyds durch Ammoniak waren also Thonerde und etwas Magnesia niedergefallen, weshalb das

wiederholte Auflösen und Fällern des Eisenoxyds nothwendig war.

Die größte Menge der Magnesia war nun noch in derjenigen Flüssigkeit enthalten, aus welcher das Eisenoxyd durch Ammoniak und die kleine Menge Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt waren. Die Flüssigkeit enthielt also jetzt Chlormagnesium, Chlorammonium und etwas oxalsaures Ammoniak. Um die Menge der Magnesia zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in einer grossen Platinschale vorsichtig zur Trockniss abgedampft, hierauf die trockne Salzmasse in einen kleinen Platintiegel gebracht, und anfangs gelinde, später bis zum starken Rothglühen anhaltend erhitzt. Es blieb alsdann das Chormagnesium, gemischt mit kaustischer Magnesia, zurück. Um das Chlormagnesium völlig zu zersetzen, wurden kleine Stücken von trockenem kohlen sauren Ammoniak zugleich mit einigen Tropfen Wasser hinzugesetzt und von Neuem erhitzt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die Magnesia nicht mehr an Gewicht verlor. Das Gewicht der Magnesia betrug 0,3535 Grm. Die so erhaltene Magnesia enthielt noch eine sehr geringe Menge Kieselsäure. In Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, zeigte sich kein Niederschlag, sondern nur eine unbedeutende Opalisirung.

Bei einer zweiten Analyse wurde auf dieselbe Weise verfahren; nur wurde das mit Ammoniak niedergeschlagene Eisenoxyd in Salzsäure wieder aufgelöst und so gleich durch bernsteinsaures Ammoniak niedergeschlagen. Das durch's Glühen des bernsteinsauren Eisenoxyds erhaltene Eisenoxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei etwas Kieselsäure zurückblieb.

Auf die angeführte Weise wurde durch die Analyse gefunden:

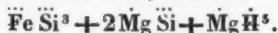
	I.	II.
Kieselsäure	55,506	55,585
Eisenoxyd	19,560	19,442
Magnesia	14,410	14,500
Wasser	10,358	10,260
Kalkerde	0,121	0,100
Thonerde	0,041	0,040
	<hr/> 99,996	<hr/> 99,927.

Diese Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung von 5 Atomen Kieselsäure, 1 Atom Eisenoxyd, 3 Atomen Magnesia und 5 Atomen Wasser.

Dieſs giebt berechnet:

Kieselsäure	55,492
Eisenoxyd	18,804
Magnesia	14,896
Wasser	10,808
	<hr/> 100,000.

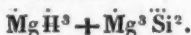
Hieraus läſt ſich nun für die Zusammensetzung des Minerals die Formel $\text{Fe} \ddot{\text{Si}}^3 + \text{Mg}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 5\text{H}$ ableiten, nach welcher dasselbe also aus neutralem kieselsauren Eisenoxyd mit zwei Drittel kieselsaurer Magnesia und Wasser bestehen würde. Mehr wahrscheinlich möchte aber wohl folgende Formel seyn, welche sich gleichfalls aus dem Gegebenen ableiten läſt, nämlich:



Nach dieser Formel würde das Mineral aus neutralem kohlen-sauren Eisenoxyd mit neutraler kieselsaurer Magnesia und Magnesiahydrat bestehen. Obgleich nach Analogie der ersteren Formel Verbindungen von Silicaten vorkommen, in denen das Neutralitäts-Verhältniß der beiden Silicate nicht gleich ist, so haben doch immer die Formeln mehr Wahrscheinlichkeit, in denen das Neutralitäts-Verhältniß gleich ist. Wo sich also eine solche Formel combiniren läſt, ist diese auch als die rich-

tigere anzusehen. Ferner hat sich aus den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Magnesiabhydrats von Fritzsche ergeben ¹⁾, daß die Verbindung von MgH^5 existirt, und daß die Magnesia grofse Neigung hat, diefs Hydrat zu bilden. Diese Thatsache scheint gleichfalls die Annahme der letzteren Formel zu rechtfertigen.

Welche von den beiden aufgestellten Formeln nun auch als die richtige angesehen werden mag, so geht doch schon aus der Analyse hervor, daß die Zusammensetzung des Bergholzes eine ganz andere ist, wie die Zusammensetzung der Mineralien, mit denen das Bergholz bis jetzt in eine Klasse gesetzt wurde. Ein ähnliches Verhalten, wie das Bergholz, zeigt der schillernde Asbest von Reichenstein, nach der Untersuchung von v. Kobell ²⁾. Dieser läfst sich auch durch Salzsäure aufschließen, wobei die Kieselsäure die Form des Minerals behält ³⁾, und enthält gleichfalls chemisch gebundenes Wasser. Die von v. Kobell angegebene Formel für den schillernden Asbest ist:



Obgleich nach der hier mitgetheilten Analyse des Bergholzes dieses eine eigenthümliche Zusammensetzung hat, und die Bestandtheile in demselben nach einem sehr wahrscheinlichen Verhältnisse enthalten sind, so daß man aus der chemischen Zusammensetzung wohl nicht den Zweifel erheben könnte, daß das Mineral ein Gemenge sey,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 306.

2) Berzelius's Jahresbericht, No. 15, S. 224.

3) Ich habe Streifen von Bergholz von mehreren Zollen Länge mit Salzsäure anhaltend digerirt, und auf diese Weise Streifen von Kieselsäure erhalten, die im feuchten Zustande noch einen bedeutenden Zusammenhang hatten. Nach dem Trocknen wurden diese Streifen von Kieselsäure aber spröde und liefsen sich leicht zerbrechen. Die getrocknete Kieselsäure zeigte auf der Oberfläche einen eigenthümlichen Glanz.

sey, so hat doch die mikroskopische Untersuchung sehr sonderbare Resultate gegeben. Die genauere Beobachtung verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Ehrenberg, so wie auch die beigelegten Zeichnungen von Hrn. Prof. Ehrenberg selbst ausgeführt sind.

1) Betrachtet man das Bergholz in seinem natürlichen Zustande unter dem Mikroskope, so bemerkt man bei gehöriger Vergrößerung sehr deutlich braun gefärbte parallele, gleichsam gegliederte Fäden, welche an den Enden, wo sie gewaltsam abgerissen sind, oft einzeln bloß liegen. Auf und zwischen diesen parallelen Fäden finden sich kleine Körperchen von verschiedener Größe und Form; gewöhnlich sind diese rund oder oval, aber selten von regelmäßiger Form. Diese Körperchen, sind niemals regelmäßig vertheilt, sondern sind an einzelnen Stellen angehäuft, während sie an anderen Stellen ganz fehlen. Das geglühte Mineral verhält sich ganz eben so, nur sind alle Theile etwas mehr gefärbt. Fig. 10 Taf. II stellt das Bergholz dar, wie es sich bei 300facher Vergrößerung unter dem Mikroskope zeigt, Fig. 11 ist dasselbe bei 800facher Vergrößerung, und Fig. 12 zeigt die zwischen den Fasern liegenden Körperchen bei 1000facher Vergrößerung.

2) Schon oben bei der Beschreibung der Analyse habe ich angeführt, daß die Kieselsäure mit Beibehaltung der Form des Minerals zurückblieb, und daß diese Kieselsäure kein Silicat mehr sey, sondern reine Kieselsäure. Bei gehöriger Vergrößerung zeigt sich diese nun gleichfalls aus parallelen Fasern bestehend, die aus einzelnen an einander hängenden Kügelchen gebildet zu seyn scheinen. Diese einzelnen Kügelchen oder eingekerbten Theile der Fasern sind ziemlich von gleicher Größe, und haben einen Durchmesser von $\frac{1}{2304}$ Linie. Diese Größen sind so klein, daß ein völlig sicheres Urtheil über ihre Natur nicht festgestellt werden kann. Ausser diesen farblosen, parallelen, regelmäßig getheilten

Linien ist aber nichts zu entdecken. Die Farbe und die zwischen den Fasern liegenden Körperchen sind verschwunden. Fig 10*, Fig. 11*, Fig. 12*, Fig. 13* Taf. II stellen die Kieselsäure allein dar bei 300-, 800- und 2000-fachen Vergrößerungen.

Wollte man aus diesem Factum einen Schluss ziehen, so läge wohl die Vermuthung am nächsten, daß die unregelmäßig vertheilten Körperchen eine von dem übrigen getrennte chemische Verbindung sey. Merkwürdig ist aber immer die eigenthümliche Form der Kieselsäure ¹⁾, die ganz besonders ähnlich der Form ist, welche sie im Meerschaum besitzt. (Siehe Ehrenberg in Poggend. Ann. Bd. XXXIX St. 1 Taf. I Fig. 5), so wie auch die Eigenschaft des Minerals, den Zusammenhang nicht zu verlieren, nachdem das Wasser, das Eisenoxyd und die Magnesia entfernt sind.

Obschon ich aus diesem Verhalten des Bergholzes aus Sterzing für den Augenblick nichts abzuleiten wage, so scheint mir doch diese Beobachtung der allgemeinen Beachtung werth, weshalb ich dieß mikroskopische Verhalten des Bergholzes zugleich mit der Analyse mittheilen zu müssen glaubte. Vielleicht werden wiederholte Beobachtungen bei Substanzen, die ein ähnliches Verhalten wie das hier beschriebene Bergholz zeigen, einigen Aufschluß über die Art und Weise, wie manche Mineralien in der Natur gebildet werden, geben oder zu andern wissenschaftlichen Resultaten führen können.

- 1) Der Amianth, das Bergleder, der Krokydolith, der schillernde Asbest zeigen, nach Ehrenberg, unter dem Mikroskope ein hiervon ganz verschiedenes Verhalten in einer gliederlosen Faserung.

VIII. *Ueber die Ermittlung der Schwefelsäure
in gerichtlich-medicinischen Fällen;
von J. Franz Simon.*

Soll in gerichtlich-medicinischen Fällen durch eine Untersuchung ermittelt werden, ob in einer vermuthlich stattgehabten Intoxication die Schwefelsäure als Gift angewendet worden war, und ob der Tod als Folge der in den Körper gebrachten Schwefelsäure angesehen werden muß, so könnte es im ersten Augenblicke scheinen, als sey eine solche Nachweisung ohne Schwierigkeit. Die, gewifs selbst nach einiger Zeit, nach verübter Intoxication stattfindende Einwirkung der freien Säure auf das Lackmuspapier, die ohne sonderliche Schwierigkeiten abzuschheidende Schwefelsäure durch Baryt, scheinen das Factum einer Vergiftung durch Schwefelsäure zu begründen.

Allein es können diese Erscheinungen keinesweges beweiskräftig angesehen werden. Eine freie Säure, abgesehen von der durch Prout ¹⁾, Gmelin und Tiedemann nachgewiesenen freien Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure im Magensaft, kann leicht in den Magen gelangen, ohne als dem Körper nachtheilig angesehen werden zu müssen, und die Reaction einer Baryterdelösung auf Schwefelsäure kann eben sowohl durch ein schwefelsaures Neutralsalz, wie schwefelsaures Kali, Natron, Magnesia, hervorgerufen worden seyn, und es können auf diese Art sogar sehr große Mengen Schwefelsäure sich zeigen, ohne daß selbst die Vermuthung einer Vergiftung auch nur im Entferntesten gerechtfertigt wäre.

1) Im *Phil. Transact.* giebt Prout die freie Chlorwasserstoffsäure im Magen auf 4,28 bis 5,13 Gran auf 16 Unzen Flüssigkeit an.

Es ist demnach klar, daß nur die untrügliche Darlegung der freien Schwefelsäure als eine Vergiftung beweisend angesehen werden darf.

Orfila ¹⁾ schlägt dazu folgendes Verfahren vor: Wenn man sich durch Lackmuspapier von der wirklich sauren Reaction der zu untersuchenden Flüssigkeit überzeugt hat, filtrirt man, und verdampft bei gelinder Wärme bis zu einem mäßigen Concentrationspunkt. *Hierauf überzeugt man sich durch Eingießen von Kali in einen Theil derselben, daß sie kein durch das Kali zersetzbares und fällbares Salz enthält*, dampft dann bis zur Trockniß ab, bringt die getrocknete Masse in eine beschlagene Retorte, und verbindet diese mit einer Vorlage, die verdünntes reines Ammoniak enthält. Man erhitzt nun bis zum Rothglühen, um die thierische Materie zu zerstören, und bekommt die condensirte Flüssigkeit, die empyreumatisches Oel, in Verbindung mit Ammoniak, und falls freie Schwefelsäure vorhanden war, saures schwefelsaures Ammoniak enthält, in der Vorlage. Diese Flüssigkeit wird mit Königswasser gekocht, wodurch das schwefligsaure Ammoniak in schwefelsaures verwandelt wird, darauf die freie Säure verjagt, mit destillirtem Wasser verdünnt und durch ein Barytsalz die Gegenwart der Schwefelsäure erkannt. Orfila erkannte auf diese Art 5 Tropfen Schwefelsäure, die in einer Pinte vegetabilischer und thierischer Flüssigkeit gemengt waren.

Eine andere Methode empfiehlt Christison ²⁾. Man unterwirft, nach ihm, die sauer reagirende Flüssigkeit einer sehr vorsichtigen Destillation, um, wenn Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure zugegen sind, diese frei überzutreiben, während die freie Schwefelsäure viel schwerer sich verflüchtigt, und daher zurückbleibt. Man

1) *Journal de chimie médicale*, Mai, p. 257 ff. Im Auszug im Pharm. Centralblatt, für 1832, S. 465.

2) Christison, Nachträge zur Abhandlung über die Gifte, 1833, S. 39.

prüft nach der Destillation die Flüssigkeit durch Silberauflösung auf Chlorwasserstoffsäure, und durch Geruch und Geschmack (?) auf Essigsäure. Sind diese noch zugegen, so wird wieder Wasser zugegeben und von Neuem destillirt, und dies so oft wiederholt, bis sich der Rückstand frei von diesen Säuren zeigt, worauf man dann die Prüfung auf freie Schwefelsäure eintreten läßt.

Diese Methoden sind umständlich, und führen, abgesehen davon, daß sie einer sehr geschickten Leitung bedürfen, keinesweges zu ganz sicheren Resultaten. Die von Orfila vorgeschlagene Methode ist immer nur bedingungsweise anwendbar, und immer wird der Theil freier Schwefelsäure, welcher eine, an eine schwächere Säure gebundene feuerbeständige Base vorfindet, an diese treten, die schwächere Säure austreiben, und somit der Untersuchung entzogen werden; und für den Fall, daß die an schwächere Säuren gebundenen feuerbeständigen Basen gerade hinreichen, die freie Schwefelsäure zu sättigen, wird in der Vorlage kein schwefligsaures Ammoniak beobachtet werden können. Die Methode von Christison hat das eben Erwähnte mit der Orfila'schen gemein, und außerdem ist hier noch zu bemerken, daß, wenn freie Essigsäure vorhanden war, diese keinesweges durch behutsame Destillation getrennt werden kann; es ist bekannt, wie schwer sich concentrirte Essigsäure in Destillationsgefäßen übertreiben läßt. Hier kann dann leicht der Beobachter zu einem irrigen Schluß verleitet werden, wenn er von der sauren Reaction in dem Rückstand der Retorte und von der Fällung des schwefelsauren Baryts auf die Gegenwart der freien Schwefelsäure schließen will. Die Gegenwart der Essigsäure aber dann durch den Geschmack und Geruch zu erkennen, möchte nicht immer, bei zugleichem Anwesenheit der verschiedenartigsten organischen Materien und der Schwefelsäure, gut möglich seyn. Dann scheinen aber Orfila und Christison die Salze schwächerer Säuren mit feuerbeständigen Basen gar nicht berücksichtigt zu haben, die

so leicht von freier Schwefelsäure zersetzt werden. Man kann sich durch einen Versuch hiervon überzeugen, wenn man Schwefelsäure zu einer Kochsalzlösung setzt und die Flüssigkeit erhitzt. Ist das gegenseitige Verhältniß nicht zu gering, so wird man in dem Brasen, welchen man an einer Glasplatte auffängt, bald durch Silberauflösung Chlorwasserstoffsäure entdecken; nur muß man sich vorsehen, daß nicht aufsteigende Partikel Kochsalz den Versuch verderben. Solche Salze, wenn sie auch nicht gerade als natürliche Gemengtheile thierischer Flüssigkeiten in sehr großer Menge auftreten, können als Nahrungs- oder Arzneimittel in den Magen gekommen seyn, und sind unbedingt zu berücksichtigen, und deshalb wird man sich auch schwerlich in einer ähnlichen thierischen Flüssigkeit durch salpetersaures Silber von der Gegenwart freier Salzsäure überzeugen können, da die auch zugleich gegenwärtigen salzsauren Salze gleichfalls Hornsilber geben, und außerdem die meisten animalischen Stoffe mit den auflöslichen Silbersalzen unlösliche Verbindungen eingehen. *Jedenfalls gehört die sichere Darlegung einer solchen Quantität freier Schwefelsäure, welche gerade im Stande ist, die feuerbeständigen Basen zugleich zugehenseyender Salze schwächerer Säuren vollkommen zu sättigen, zu den intricatesten Fällen in der analytischen Chemie.* Eine große Reihe von Versuchen, die ich in dieser Beziehung anstellte, gaben mir zum Theil gar keine, zum Theil aber solche Resultate, welche in günstigen Fällen zwar die freie Schwefelsäure nachwiesen, in ungünstigen diesen Nachweis aber unsicher lieferten. Es war mein Augenmerk dahin gerichtet, die Anwendung der Wärme so viel als möglich auszuschließen und durch sehr starken Alkohol, mittelst der Schwefelsäure, Schwefelweinsäure zu erzeugen, ja es konnte auch wohl der Fall seyn, daß sich im Körper durch die erste Einwirkung der Schwefelsäure eine Art Schwefelfettsäure bildet. Bedenkt man nun aber wieder, daß die Schwefel-

säure, überall wo sie mit den Schleimhäuten oder mit dem Magen in Berührung kommt, theils eine angemessene Menge Flüssigkeit vorfindet, um sich zu verdünnen, theils aber durch eine reciproke Wirkung der Schwefelsäure und des thierischen Organismus eine große Menge Flüssigkeit aus allen betheiligten Gegenden der inneren Organe schleunigst zusammengezogen und abgeschieden wird, so ist wohl anzunehmen, daß eine solche Verdünnungsstufe der Schwefelsäure erzeugt wird, wo sie nicht mehr kräftig genug zur Bildung dieser Säuren auftreten kann. Glaubt man aber durch Concentration der Flüssigkeit mittelst Verdampfen die Schwefelsäure stärker zu machen, so tritt ein gewisser Theil derselben an die anwesenden Salze, und was man an Concentration gewinnt, verliert man an Schwefelsäure.

Es werden zwei Fälle stattfinden, wo der Chemiker, wenn auch gleich eine überraschend große Menge Schwefelsäure durch Baryt nachgewiesen wird, nicht mit unbedingter Sicherheit von der Gegenwart freier Schwefelsäure sprechen kann: nämlich da, wo dieselbe noch bei Lebzeiten des Vergifteten mit einem Antidot (Seiflauge, Magnesia etc.) vollkommen neutralisirt wurde, und da, wo die in den zu untersuchenden Substanzen anwesenden feuerbeständigen Basen hinreichen, die Schwefelsäure zu sättigen. Jedoch scheint es wahrscheinlich, daß durch meine weiter unten beschriebene Methode mittelst Alkohol auch dann noch, in günstigen Fällen, die Schwefelsäure nachgewiesen wird. Im Allgemeinen aber steht zu erwarten, daß in den zu untersuchenden Substanzen sich mehr Schwefelsäure vorfindet, als zur Sättigung der feuerbeständigen Basen erforderlich ist, indessen ist es immer gut, die ungünstigen Fälle hervorzuheben; in den günstigen stößt man dann auf viel weniger Schwierigkeiten.

Kann nun aber der Chemiker in Folge seiner Untersuchung sich nur dahin aussprechen: daß eine aufser-

gewöhnlich große Menge Schwefelsäure vorhanden war, auch eine saure Reaction beobachtet wurde, eine Vergiftung durch Schwefelsäure daher zwar möglich, jedoch nicht auf chemischem Wege mit Bestimmtheit zu erörtern ist, und es spricht der Leichenbefund dann durch die so charakteristisch, fast gar nicht in Zweifel lassenden Zerstörungen und Texturveränderungen, welche dieses Gift in Rachen, Schlingwerkzeugen, Speiseröhre, Magen hervorbringt, für die Schwefelsäure-Vergiftung, so scheint es mir, daß diese durch die zwar unbestimmte chemische Analyse dennoch vollkommen genug constatirt sey.

Ist aber mehr freie Schwefelsäure vorhanden, als gerade hinreicht die feuerbeständigen Basen zugleich zugegeneyender Salze vollkommen zu neutralisiren, so hat die Darlegung freier Schwefelsäure keine Schwierigkeit. Es mögen hier zwei Methoden folgen, deren man sich bedienen kann.

1) Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn die zu schleimige Beschaffenheit ein Filtriren unmöglich macht, auf ein Kolatorium gebracht, die festen Theile von den flüssigen getrennt, und der Rückstand so lange ausgesüßt, als er noch sauer reagirt. Durch ein anhaltendes Digeriren und Erhitzen der Flüssigkeit mit schwefelsäurefreier Salpetersäure sucht man nicht allein die organische Materie, und besonders das, wie bei allen analytischen Untersuchungen so auch hier, hinderliche Eiweiß zu modificiren, die etwa vorhandene Schwefelfettsäure zu zersetzen, sondern auch die Flüssigkeit zum Filtriren geeigneter zu machen ¹⁾). Nachdem durch Filtriren ein

1) Es ist unglaublich vortheilhafter, dieses Zusetzen und Digeriren mit Salpetersäure gleich von vorn herein vorzunehmen, als später, wenn man, um die Schwefelsäure durch Baryt zu fällen, ein Baryterdesalz zugesetzt hat. Man beobachtet in diesem letzteren Falle oft, nach Hinzusetzen der Salpetersäure, eine erneute Trübung, die von, durch die Salpetersäure modificirtem, Eiweiß herzurühren scheint, welche sich schwer sondern läßt. Ueber-

möglichst klares und überhaupt ein von organischen Beimischungen so viel als möglich freies Fluidum erhalten worden ist, nimmt man einen genau bestimmten Theil desselben, etwa das Viertel oder die Hälfte, dampft diesen ein, trocknet und glüht anhaltend in einem offenen Porcellantiegel über der Spiritusflamme der Berzelius'schen Lampe. Hat der Rückstand eine graue oder weisgraue Farbe angenommen, so zieht man ihn so lange mit einem, durch reine Salpetersäure angesäuerten Wasser aus, als noch etwas aufgenommen wird, und fällt die Schwefelsäure darin durch Barytlösung, sammelt den schwefelsauren Baryt, glüht ihn, und bestimmt sein Gewicht. Aus diesem schwefelsauren Baryt berechnet man die Menge Schwefelsäure, *welche, als an feuerbeständige Basen gebunden zu betrachten*, in der ganzen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegen ist.

Hierauf fällt man in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryt, sammelt, glüht und wägt den schwefelsauren Baryt, und berechnet daraus die Quantität Schwefelsäure, *welche überhaupt in der ganzen Flüssigkeit zugegen war*, und vergleicht die durch den ersten Versuch erhaltene Menge Schwefelsäure mit der durch den zweiten Versuch erhaltenen; was dieser mehr Schwefelsäure angiebt, ist als freie Schwefelsäure zu betrachten.

Ehe jedoch diese Methode als anwendbar empfohlen werden durfte, mußten noch zwei Punkte genau festgestellt werden, und zwar: dafs die schwefelsauren Salze des Kali, Natron und der Magnesia, wenn man sie mit solchen organischen Substanzen, wie sie sich im Magen vorfinden, einäschert, nicht zum Theil in Schwefelmetalle verwandelt werden, und ob eben diese schwefel-

haupt ist in diesem Falle die Abscheidung des schwefelsauren Baryts viel schwieriger. Hr. Medicinalrath Staberoh hatte die Gefälligkeit mich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, welchen ich bei meinen Versuchen vollkommen bestätigt sah.

sauren Salze von Ammoniaksalzen, wie Chlorwasserstoff-Ammoniak, essigsaures Ammoniak, nicht in der Art zersetzt werden, daß schwefelsaures Ammoniak entweicht. Es schien mir nothwendig, in diesem Falle alles durch Versuche zu erhärten.

Um den ersten Punkt festzustellen, wurde ein Gemisch von schwefelsaurem Kali, Natron und Magnesia mit Fleischbrühe, Brodabkochung, Gummi versetzt, aufgekocht, filtrirt, abgedampft, und so lange in einem Porcellantiegel auf der Berzelius'schen Lampe geglüht, bis der Rückstand eine weißgraue Farbe hatte. Mit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser ausgezogen, konnte keine Spur Schwefelwasserstoff, weder durch den Geruch, noch durch ein mit Bleiessig befeuchtetes und über den Tiegel gehaltenes Papier entdeckt werden, und Baryt fällt mit Leichtigkeit die Schwefelsäure ¹⁾). Diese Versuche wurden mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt, jedoch bemerkte ich einige Mal beim Glühen eine geringe Entwicklung von schwefeliger Säure, und zwar zeigten weitere Versuche, daß allerdings die schwefelsaure Magnesia, mit organischen Stoffen geglüht, eine geringe Menge schweflige Säure entweichen läßt, indessen ist sie nur mühsam durch den Geruch zu erkennen. Es wurde auch einmal eine gewogene Menge schwefelsaures Kali mit ähnlichen organischen Substanzen geglüht, anhaltend calcinirt, mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser ausgezogen und die Schwefelsäure durch Baryterde gefällt; der schwefelsaure Ba-

1) Man sollte in der That meinen, es müsse sich etwas Schwefelkalium bilden. Bedenkt man aber wieder, wie schwierig überhaupt die Bildung desselben vor sich geht, welche anhaltende hohe Hitze dazu erforderlich ist, so hat obige Erscheinung nichts Ueberraschendes mehr. So konnte ein Bekannter von mir durch ein fast stundenlanges heftiges Glühen von saurem schwefelsauren Kali mit Kohle im Glühofen, obgleich alle freie Schwefelsäure ausgetrieben war, keine Spur Schwefelkalium erhalten.

ryt gesondert, geglüht und gewogen, stimmte sehr annähernd in seiner Zusammensetzung mit der in dem schwefelsauren Kali enthaltenen Schwefelsäure.

Um den zweiten Punkt zu ermitteln, wurden die erwähnten schwefelsauren Salze mit Chlorwasserstoff-Ammoniak und essigsaurem Ammoniak versetzt, die Salze aufgelöst, abgedampft und in einem Porcellantiegel die Ammoniaksalze verflüchtigt. Die entweichenden Ammoniaksalze wurden in darüber gehaltenen kalten Gefäßen, so viel es anging, aufgefangen, in Wasser gelöst und auf Schwefelsäure geprüft. In der That ließen sich Spuren von Schwefelsäure entdecken. Bei genauer Beobachtung des Vorgangs zeigte es sich aber, daß die Schwefelsäure nicht, an Ammoniak gebunden, entweicht, sondern daß bei der Einwirkung einer starken Hitze zur Vertreibung der Ammoniaksalze, die Masse im Tiegel etwas decrepitirt, was besonders dem schwefelsauren Kali zuzuschreiben ist, und so mechanisch das schwefelsaure Salz in die zum Auffangen der Ammoniaksalze übergehaltenen Gefäße gelangte. Als die Erhitzung und Vertreibung dieser Salze sehr vorsichtig im Sandbade geschah, konnte keine Schwefelsäure in den entweichenden Ammoniaksalzen wahrgenommen werden.

Es folgt hieraus, daß man beim Abdampfen und Einäschern der auf Schwefelsäure zu untersuchenden Flüssigkeit mit solcher Vorsicht verfahren muß, daß kein schwefelsaures Salz verloren geht. Nachdem auf diese Art die fraglichen Punkte durch Versuche günstig für die obige comparative analytische Methode zur Entdeckung der freien Schwefelsäure in gerichtlich-medicinischen Fällen erledigt waren, durfte diese Methode als anwendbar empfohlen werden.

2) Die andere Methode zur Entdeckung der Schwefelsäure ist zwar etwas umständlicher, doch läßt sie die Aussicht, in günstigen Verhältnissen auch die freie Schwefelsäure nachzuweisen, selbst wenn sie nur eben hinreicht

die feuerbeständigen Basen der anwesenden Salze zu sättigen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit der schwefelsauren Salze in starkem Alkohol.

Eine Mischung organischer Stoffe, wie sie sich im Magen befinden können, wurde mit einer Quantität schwefelsauren Salzes, etwas Kochsalz und Chlorwasserstoffsäure versetzt ¹⁾, in zwei gleiche Theile getheilt, und dem einen Theile (jeder betrug 4 Unzen) 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Beide Flüssigkeiten reagirten — natürlich ungleich — sauer, beide liefsen durch Baryt die Gegenwart der Schwefelsäure erkennen. Sie wurden nun *ganz gleich*, wie folgt, behandelt: Bei einer sehr geringen Wärme, der des Stubenofens, wurden sie verdampft, bis ein syrupartiger Rückstand blieb, und bis eine kleine Quantität, mäßig erhitzt, an einer darüber gehaltenen Glasplatte einen Bräsen anschlagen liefs, in welchem salpetersaures Silber Chlorwasserstoffsäure nachwies. Sodann wurde das etwa 8fache Alkohol von 96 Proc. hinzugesetzt. Hierdurch präcipitirte sich ein sehr grofser Theil der Salze und organischer Materien, wie Leim, Schleim etc. Die alkoholischen Flüssigkeiten blieben so lange stehen, bis sie durch erneutes Ablagern von Salzen vollkommen klar geworden waren; sie reagirten jetzt noch, jedoch sehr ungleich, sauer. Sie wurden darauf zum freiwilligen, durch sehr gelinde Wärme unterstützten, Verdunsten hingestellt, und ihnen, nachdem etwa $\frac{5}{6}$ verdampft waren, wiederum

- 1) Die Salze, sowohl die schwefelsauren, als auch das Chlornatrium, wurden in diesen, so wie in den später zu erwähnenden Versuchen immer in solchen Quantitäten genommen, dafs sie gewifs das Maximum, wie sie in Magenflüssigkeiten sich vorfinden können, erreichten, um unter diesem allgemeinen Falle die ungünstigeren mit eingeschlossen zu haben; die Salzsäure wurde in nicht gröfserer Menge zugesetzt, als sie sich, nach Prout, im Magen vorfinden soll, und die Schwefelsäure so, dafs wenn das Natron des Kochsalzes daran gebunden war, noch etwas freie Schwefelsäure übrig blieb.

das 8fache Alkohol von 96 Proc. hinzugegossen. Die Flüssigkeiten trübten sich von Neuem, und schieden, neben etwas organischer Materie, eine kleine Quantität Salz ab, die sich, als sie klar geworden waren, noch um etwas vermehrt hatte. Sie wurden alsdann wiederum bis $\frac{1}{6}$ des Rückstandes sehr gelinde verdampft, und ihnen, bis zur alkalischen Reaction, kaustisches Kali zugesetzt. Hierauf wurde weiter im Dampfbade unter Anwendung erhöhter Temperatur verdampft, und gegen Ende Salpetersäure zugesetzt, — theils um das freie Kali zu sättigen, theils um durch einen Ueberschuß von Salpetersäure etwa sich gebildet habende Schwefelweinsäure zu zersetzen, — bis fast zur Trockne verdampft, alsdann in Wasser gelöst und beide wässrige Flüssigkeiten mit salzsaurer Barytlösung versetzt. In *beiden Flüssigkeiten fiel schwefelsaurer Baryt*, in der, welche ursprünglich die freie Schwefelsäure enthielt, *das Fünffache* an Gewicht des anderen — jedoch nicht so viel, als den 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsprochen hätten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß zwar die schwefelsauren Salze auf diese Weise nicht vollkommen entfernt werden können, daß aber die freie Schwefelsäure durch den großen Ueberschuß schwefelsaurer Baryterde als untrüglich dargethan und charakterisirt angesehen werden muß, — und diese Methode wird mit Erfolg angewendet werden können, *wenn man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Quantität der Salzbasen bestimmt, eine für die Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnete Menge schwefelsaurer Salze in einem gleichen Verhältniß Wasser löst, und diese, so wie die eigentlich zu untersuchende Flüssigkeit, ganz gleich wie oben behandelt.* Fällt dann am Schluß der Untersuchung die Menge des schwefelsauren Baryts in der zu untersuchenden Flüssigkeit größer aus, als in der zum Gegenversuch bestimmten, so darf man dieses Plus als frei zugegen gewesene Schwefelsäure betrachten.

Es sind dieß zwei Untersuchungen, von denen man wenigstens die letztere nur da anstellen darf, wo die zu untersuchenden Flüssigkeiten wirklich sauer reagiren; in diesem Falle wird die Untersuchung unmittelbar nach der Intoxication, oder wenigstens sehr kurze Zeit nachher, vorgenommen werden müssen, mithin ist schwefelsaures Ammoniak darin noch nicht zu vermuthen. Ammoniakalische Salze kommen nämlich zwar im thierischen Organismus vor, aber nicht da, wo die eigentliche Lebensthätigkeit den rein chemischen Act überwiegt, sondern da, wo letzteres die Oberhand gewinnt. Daher finden wir im Magensaft, in den Flüssigkeiten dieser ganzen Gegend fast keine Spur von Ammoniaksalzen, es sey denn, sie wären von außen hineingebracht worden. Nun ist aber das schwefelsaure Ammoniak weder Arzneimittel, noch ein in der Technik oder den Künsten benutztes Salz, daher auch nicht wohl anzunehmen, dafs es zu irgend einem Zwecke innerlich angewendet werden sollte, da es sich kaum anderswo, als im chemischen Kabinette oder in gewissen chemischen Fabriken vorfindet. Stöfst man bei einer Untersuchung auf Schwefelsäure, auf schwefelsaures Ammoniak, so kann es nur da stattfinden, wo die Schwefelsäure schon längere Zeit chemisch auf die organischen Theile wirken konnte, und durch einen Act der prädisponirenden Verwandtschaft Ammoniak erzeugte, oder wo solches als Product chemischer Entmischung animalischer Stoffe auftritt. Es ist daher die größte Wahrscheinlichkeit vorhanden, wenn schwefelsaures Ammoniak vorgefunden wird, dafs *dieses sich im Körper durch Zugesehenseyn freier Schwefelsäure bildete*, und wird es in größerer Menge vorgefunden, so kann es ohne Zweifel nur durch frei anwesend gewesene Schwefelsäure entstanden seyn, und somit in gerichtlich-medizinischen Fällen dieser gleich gesetzt werden. Schwefelsaure Salze des Kalis, Natrons oder der Magnesia werden durch das, in Folge der chemischen Entmischung,

entstehende Ammoniak ihrer Schwefelsäure nicht beraubt. Es ist daher, auf diese Betrachtungen gestützt, längere Zeit nach dem Tode allerdings chemisch noch eine Vergiftung mit Schwefelsäure nachzuweisen, wenn gleich keine saure, sondern sogar eine ammoniakalische Reaction vorhanden wäre.

Der Nachweis der hier, als zur Zeit der Intoxication, frei anwesend gewesenen Schwefelsäure wird nach der ersten Methode geliefert. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Wasser gewaschen, das allenfalls durch etwas Salpetersäure geschärft ist, die so gewonnene Flüssigkeit mit Salpetersäure dauernd digerirt, in einem Theile die feuerbeständigen Salze durch Einäschern isolirt (das schwefelsaure Ammoniak entweicht bei der gehörig erhöhten Temperatur), die Schwefelsäure darin mit Baryt bestimmt, und alsdann in dem anderen Theile der Flüssigkeit, nachdem sie mit der in ihr enthaltenen Salpetersäure anhaltend erhitzt worden ist, die Schwefelsäure ebenfalls durch Baryt gefällt, die beiden Mengen schwefelsauren Baryts für die ganze Flüssigkeit berechnet und verglichen.

Da Alkohol sich so günstig zur Entdeckung der Schwefelsäure anwenden läßt, und noch bessere Resultate liefern würde, wenn er nicht bei dem gewissen Grad der Verdünnung, den er durch das Vermischen mit den nur bis auf einen gewissen Concentrationspunkt abgedampften Flüssigkeiten erhält, stets eine Quantität schwefelsaurer Salze aufgelöst enthielt, so schien Aether hier mit noch mehr Erfolg anwendbar, da er die schwefelsauren Salze nicht auflöst, wohl aber die Schwefelsäure in sich aufnimmt.

Es wurden daher Versuche angestellt, um die Anwendbarkeit des Aethers zur Entdeckung freier Schwefelsäure zu ermitteln. Ganz wie bei den analogen Versuchen mit Alkohol, wurde auch hier eine Mischung von Fleischbrühe, etwas Leim, Brodabkochung u. s. w. mit

schwefelsauren Salzen, Kochsalz und Chlorwasserstoffsäure versetzt, diese Lösung in zwei Theile getheilt, und zu dem einen 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure gefügt, und beide Theile dann wie folgt behandelt: Bei einer sehr gelinden Wärme wurden sie bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft, bis eine kleine Menge erhitzt an eine darüber gehaltene Glasplatte einen Brausen anschlagen liefs, welcher Chlorwasserstoffsäure enthielt; dann wurden sie (jeder Rückstand betrug etwa 10 Drachmen) in Flaschen mit 6 Unzen Aether übergossen; alle Salztheilchen gehörig in diesen Flaschen gesammelt, der Hals der Flaschen von Salztheilchen vollkommen gereinigt, die Flaschen gut verstöpselt und häufig umgeschüttelt. Nach 18 Stunden wurde, nachdem der Hals der Flaschen wiederum vorsichtig von allen Salztheilchen gereinigt worden war, der Aether behutsam und klar abgehoben, und durch Trichter, welche mit Glasplatten bedeckt waren, in Flaschen filtrirt. Der Aether von beiden Versuchen hatte keinen sauren Geschmack angenommen, und zeigte nur bei sehr oft wiederholtem Anfeuchten des Lackmuspapiers eine geringe saure Reaction.

Es wurden in zwei Destillationen von jedem der Aether etwa drei Viertel abgezogen, und das Uebergegangene durch Verdampfen, Zusetzen von salpetersäurehaltigem Wasser, Verdunsten bis fast zur Trockne, Wiederauflösen und Zusetzen von salpetersaurem Baryt, auf Schwefelsäure geprüft, aber keine entdeckt. Der Rückstand von den Destillationen wurde eben so auf Schwefelsäure untersucht, erst anhaltend mit stark durch Salpetersäure angesäuertem Wasser geschüttelt, darauf vorsichtig, jedoch mit Anwendung starker Wärme, der Aether im Sandbade verjagt, der Rückstand bis fast zur Trockne eingedampft, wieder in Wasser gelöst und auf Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt geprüft. In dem Aether, welcher mit der, die freie Schwefel-

säure

säure enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt und digerirt worden war, wurde eine verhältnißmäßsig äußerst geringe Quantität Schwefelsäure nachgewiesen. In der andern entstand eine kaum zu bemerkende Opalisirung.

Mithin zeigt das Experiment, wie wenig der Erfolg dem, der Theorie nach doch mit Wahrscheinlichkeit zu erwartenden, entsprach. Uebrigens zeigten mir noch einige Nebenversuche, daß die Schwefelsäure in der That nur höchst schwierig von dem Schwefeläther aufgenommen wird. Mit Wasser verdünnte Schwefelsäure theilte dem Schwefeläther, selbst anhaltend damit geschüttelt, fast keine Spur Schwefelsäure mit, wenn man nämlich die Vorsicht gebraucht, den Schwefeläther sich vollkommen vom Wasser scheiden zu lassen, und den Rand des Glases, welcher immer mit einer dünnen Schicht schwefelsäurehaltigen Wassers überzogen ist, davon zu reinigen, mit einem Wort, den vollkommen geklärten Aether zu untersuchen. Steht der Aether, unter bisweiligem Schütteln, längere Zeit mit der verdünnten Schwefelsäure in Berührung, so nimmt er eine größere Menge davon auf, wird alsdann von reinem Aether getrübt, und läßt, wie oben mit Salpetersäure behandelt, durch Baryt die Schwefelsäure erkennen. Wird mit gehöriger Vorsicht über concentrirte Schwefelsäure Schwefeläther, etwa das 18 bis 20fache Volum, gegossen, durch einen Feilstrich vorher der Stand der Schwefelsäure genau bezeichnet, und dann die Schwefelsäure mit dem Aether gemischt, so entzieht erstere dem letzteren das Wasser und vermehrt sich um das Gleiche bis Zweifache des Volums. Der Aether läßt sogleich darauf keine Schwefelsäure erkennen; nach 24 Stunden hat er aber eine gewisse Quantität Schwefelsäure aufgenommen, wird dann von reinem Schwefeläther getrübt, und läßt die Schwefelsäure durch Baryt erkennen.

Es geht aus diesen Versuchen hinreichend hervor, daß sich eine Behandlung der auf freie Schwefelsäure

zu untersuchenden Stoffe mit Schwefeläther, um die Schwefelsäure nachzuweisen, keineswegs eignet.

Eine interessante Erscheinung, die ich bei diesen meinen Versuchen beobachtet habe, muß ich noch erwähnen; es ist die Bildung einer bedeutenden Menge sehr reinen Aldehyds unter gewissen Bedingungen, welches sich durch seine besondere Schärfe, mit der es auf Augen und Nasen wirkt, und durch den rettigartigen Geruch auszeichnet.

Wenn man den Schwefeläther, um ihn auf Schwefelsäure zu prüfen, mit drei Vierteln seines Volums Wasser und etwas Salpetersäure in möglichst flachen Gefäßen im Sandbade kocht, so entweicht erst reiner Aether, sodann aber, wenn die letzten Mengen Aether verdampfen, verbreitet sich ein auf Nase und Augen höchst reizend und Thränen hervorrufender Geruch nach Aldehyd, welcher, unvorsichtig eingeathmet, höchst unangenehm wirkt. Durch Chlorwasserstoffsäure konnte kein Aldehyd erzeugt werden, wohl aber geschah die Bildung sehr vollkommen durch concentrirte Schwefelsäure, und zwar beobachtete ich dieselbe jedesmal, wenn das Sandbad, wo die Schale hineingestellt werden sollte, schon sehr heiß war, also eine kräftige Einwirkung der Schwefelsäure von vorn herein schnell erzielt wurde, und wenn die Schwefelsäure möglichst unvermischt am Boden der Schale lagerte, und also heftiger und weniger verdünnt auf den Aether wirkte. Folglich zeigte sich auch die Aldehydbildung sehr stark, wenn Schwefeläther mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde. Niemals aber konnte dieselbe bemerkt werden, wenn Aether mit Wasser und Salpetersäure, mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure, selbst wenn Aether unmittelbar mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, in einem Reagensglase, am wenigsten, wenn diese Flüssigkeiten in einer Retorte erhitzt wurden. Es war mir daher auch nicht möglich, das Aldehyd an Ammoniak zu binden. Mithin war

der freie Zutritt der atmosphärischen Luft eine Hauptbedingung. Sie stellte sich durch folgenden Versuch noch mehr heraus: Aether und Schwefelsäure wurden in einem Kolben gekocht; es wurde durchaus keine Aldehydbildung wahrgenommen. Als aber das Gemisch in eine erwärmte und im Sandbade stehende Schale ausgegossen wurde, zeigte sich sogleich der Geruch. Wenn sich das Aldehyd am stärksten entwickelt und man die Schale aus dem Sandbade nimmt, so verschwindet der Geruch sehr bald, und macht dem des reinen Aethers Platz, wird aber beim erneuten Erhitzen wieder hervorgerufen. Es ist also eine gewisse hohe Temperatur und der Zutritt des Sauerstoffs für diese Art der Aldehydbildung durchaus nothwendig.

Hält man über das Gefäß, woraus sich das Aldehyd entwickelt, ein Papier stark mit Salmiakgeist befeuchtet, so entwickeln sich sehr dicke weiße Nebel, die, an ein kaltes Gefäß aufgefangen, längere Zeit den pikanten Geruch exhaliren.

IX. *Ueber ein neues Vorkommen des Arsenik- kupfers in Chili; von Zinken.*

Unter chilesischen Mineralien fand sich von San Antonio, bei Copiapo, derbes gediegenes Silber, verwachsen mit einem zinnweißen, leicht anlaufendem Fossil, welches dann, wenn es angelaufen ist, wie Kupferkies aussieht. Außerdem ist dieses Vorkommen noch von gediegenem Kupfer, kupferhaltigem gediegenem Silber, Polybasit und Kalkspath begleitet. Der Bruch des weißen Fossils ist uneben in's Kleinmuschliche, seine Form röhrenförmig, nierenförmig und kleintraubig, sonst derb. Es ritzt den Kalkspath und wird vom Flussspath geritzt;

sein Gewicht liefs sich nicht wohl bestimmen, da es zu sehr mit gediegenem Silber etc. verwachsen ist.

In offener Röhre geröstet, giebt das Erz zunächst der Probe arsenige Säure, dann einen weissen Rauch, der sich fortblasen läfst (Antimonrauch?), und wird eine röthliche, schlackenartige Masse, welche das Glas angreift und ihm die Farbe von Kupferoxydul mittheilt. Der sich entbindende Rauch riecht eine Zeit lang nach schweflichter Säure. Das gut abgeröstete Erz giebt mit Soda ein großes geschmeidiges Kupferkorn ohne Silbergehalt.

Auf Kohle riecht der Rauch nur anfangs nach Arsenik, das Mineral schwillt auf, wird blasig und die Kohle beschlägt mit unbedeutend wenig weissem Rauch. Mit Borax geschmolzen, giebt die Perle eine kupferoxydulrothe und satt gelbe, sehr blasige Schlacke, und hinterläßt ein geschmeidiges Kupferkorn. In Salpetersäure löst sich das Erz rasch auf und hinterläßt leichte, schwärzliche Flocken, welche sich als Schwefel mit einem geringen Arsenikgehalte zu erkennen geben. Die Zusammensetzung des Erzes ist daher Arsenik, Schwefel, Antimon und Kupfer.

Hiernach scheint das Erz dem, bei dem Condurrit vorkommenden Arsenikkupfer von Condurrow, bei Camborne in Cornwall, nahe zu stehen (Karsten's Archiv, Bd. XII S. 312).

Dieses Fossil ist zinnweifs, hart, aber dem Messer nachgebend, unter dem Hammer dehnbar und läuft an, sublimirt in der Glasröhre eine geringe Menge krystallisirte arsenige Säure, schmilzt in der Rothglühbitze zu einem grauen und spröden Korne, welches aus Kupfer, Arsenik, etwas Schwefel und Eisen besteht.

X. Klimatischer Unterschied der Ost- und Westküste von Nord-Amerika.

Folgende Beobachtungen liefern einen abermaligen Beweis von diesem Unterschiede, wenn gleich auch gerade keinen genauen numerischen Werth desselben.

Montreal in Unter-Canada (45° 31' N. und 73° 35' W. v. Greenw.). Mittel der Ablesungen um 7 Uhr Vormittags und 3 Uhr Nachmittags, angestellt vom Dr. Archibald Hall (Jameson's Journal, Vol. 21 p. 237), ursprünglich in Fahrenheit's Graden, hier reducirt auf Centesimalgrade.

	1826.	1827.	1828.	1829.	1830.
Januar	— 8,0	— 10,9	— 7,9	— 10,3	— 11,1
Februar	— 5,9	— 7,0	— 2,7	— 9,9	— 7,9
März	— 1,7	0,0	+ 0,9	— 0,6	+ 0,3
April	+ 6,1	+ 7,9	+ 7,0	+ 7,9	+ 11,6
Mai	+ 18,5	+ 14,1	+ 17,2	+ 18,1	+ 15,3
Juni	+ 22,4	+ 20,7	+ 24,5	+ 20,5	+ 19,5
Juli	+ 24,9	+ 22,8	+ 23,3	+ 22,2	+ 24,0
August	+ 23,2	+ 20,6	+ 24,6	+ 22,1	+ 22,9
September	+ 17,2	+ 17,2	+ 17,2	+ 13,9	+ 16,0
October	+ 9,7	+ 8,5	+ 8,0	+ 10,2	+ 12,1
November	+ 1,1	— 1,9	— 1,9	+ 1,4	+ 5,3
December	— 6,7	— 7,1	— 7,5	— 1,8	— 2,7
Mittel	+ 8,4	+ 7,1	+ 8,5	+ 7,8	+ 8,7

	1831.	1832.	1833.	1834.	1835.
Januar	— 10,2	— 8,9	— 7,4	— 11,5	— 8,2
Februar	— 6,2	— 8,8	— 9,5	— 2,8	— 10,2
März	+ 2,2	— 1,0	— 2,8	— 1,5	— 1,6
April	+ 8,4	+ 5,5	+ 8,3	+ 9,5	+ 4,5
Mai	+ 17,0	+ 14,5	+ 16,5	+ 13,7	+ 13,2
Juni	+ 23,9	+ 20,1	+ 18,2	+ 18,5	+ 18,6
Juli	+ 23,8	+ 21,5	+ 22,3	+ 24,6	+ 21,5
August	+ 22,9	+ 22,0	+ 19,7	+ 20,9	+ 19,8
September	+ 16,3	+ 17,3	+ 16,2	+ 17,1	+ 13,7
October	+ 10,3	+ 9,6	+ 7,4	+ 7,4	+ 9,4
November	+ 2,9	+ 0,8	+ 0,9	+ 1,4	+ 3,7
December	— 12,5	— 7,5	— 4,0	— 10,2	— 11,8
Mittel	+ 8,2	+ 7,1	+ 7,1	+ 7,2	+ 5,6

Gesamtmittel = 45°,7 F. = + 7°,6 C.

Fort Vancouver, am Columbia-Fluss, 45° 37' 46" N. und 122° 33' 38" W. L. v. G. ¹⁾). Das Mittel der Beobachtungen um 6 Uhr Morgens und 6 Uhr Nachmittags, angestellt vom Dr. Mac Loughlin, ursprünglich in Fahrenheit's Graden, reducirt auf Centesimalgrade von Hrn. Laugier, giebt +12°,8 C., ein Resultat, welches wegen bekannter Eigenschaft der Temperaturen homonymer Stunden noch um zwei bis drei Zehntel eines Grades zu *klein* ist.

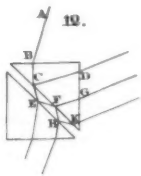
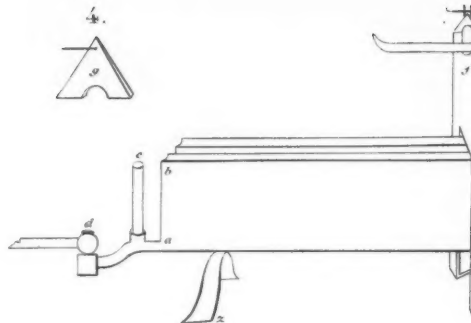
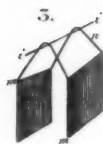
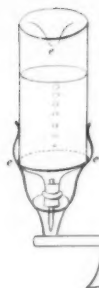
Die *monatlichen* Extreme (die Temperatur um 6^h Morgens als *Minimum*, und die um 2^h Mittags als *Maximum* angenommen) und Mittel sind folgende:

1832.	2 ^h .	6 ^h .	Mittel.
Mai	+37°,8	+ 5°,5	+14°,1
Juni	+37°,2	+10°,5	+15°,1
Juli	+35°,0	+11°,7	+16°,9
August	+33°,3	+15°,5	+21°,5
September	+28°,3	+13°,3	+18°,4
October	+20°,0	+10°,0	+12°,8
November	+18°,9	+ 5°,0	+10°,4
December	+18°,3	+ 7°,8	+11°,4
Januar	+16°,1	—11°,1	+ 1°,0
Februar	+15°,0	— 0°,6	+ 9°,3
März	+17°,8	+ 3°,3	+ 9°,5
April	+21°,7	+ 2°,8	+12°,7

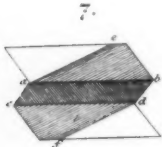
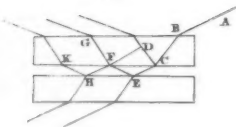
(*Compt. rend.* 1835, p. 267.)

- 1) Nach einer Bestimmung des Dr. Gairdner (*Jameson's Journ.* Vol. XX p. 67), der daselbst vom Juni 1833 bis Mai 1834 ebenfalls meteorologische Beobachtungen angestellt hat, aus denen sich aber, wie sie a. a. O. gegeben sind, kein sicheres Resultat über die klimatischen Verhältnisse des Ortes ziehen läßt.

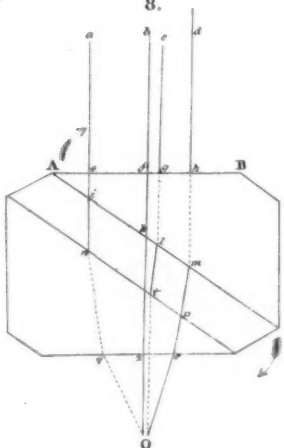
2.



11.



8.



6.

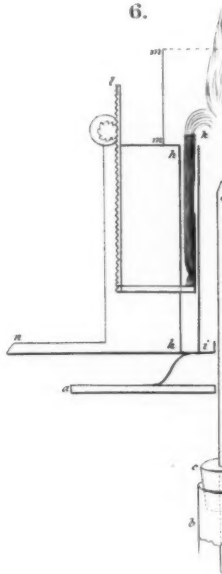


Table I.

